

N° d'ordre : **23** — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean VESSEREAU

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.
Licencie ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

**Recherches sur l'électrolyse ignée
Cas des oxydes dissous dans les phosphates fondus**

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le **11 JUIL 1939** 1939, devant la Commission d'examens

MM. L. MEUNIER,

Président

M. LEMARCHANDS

M. AUMÉRAS

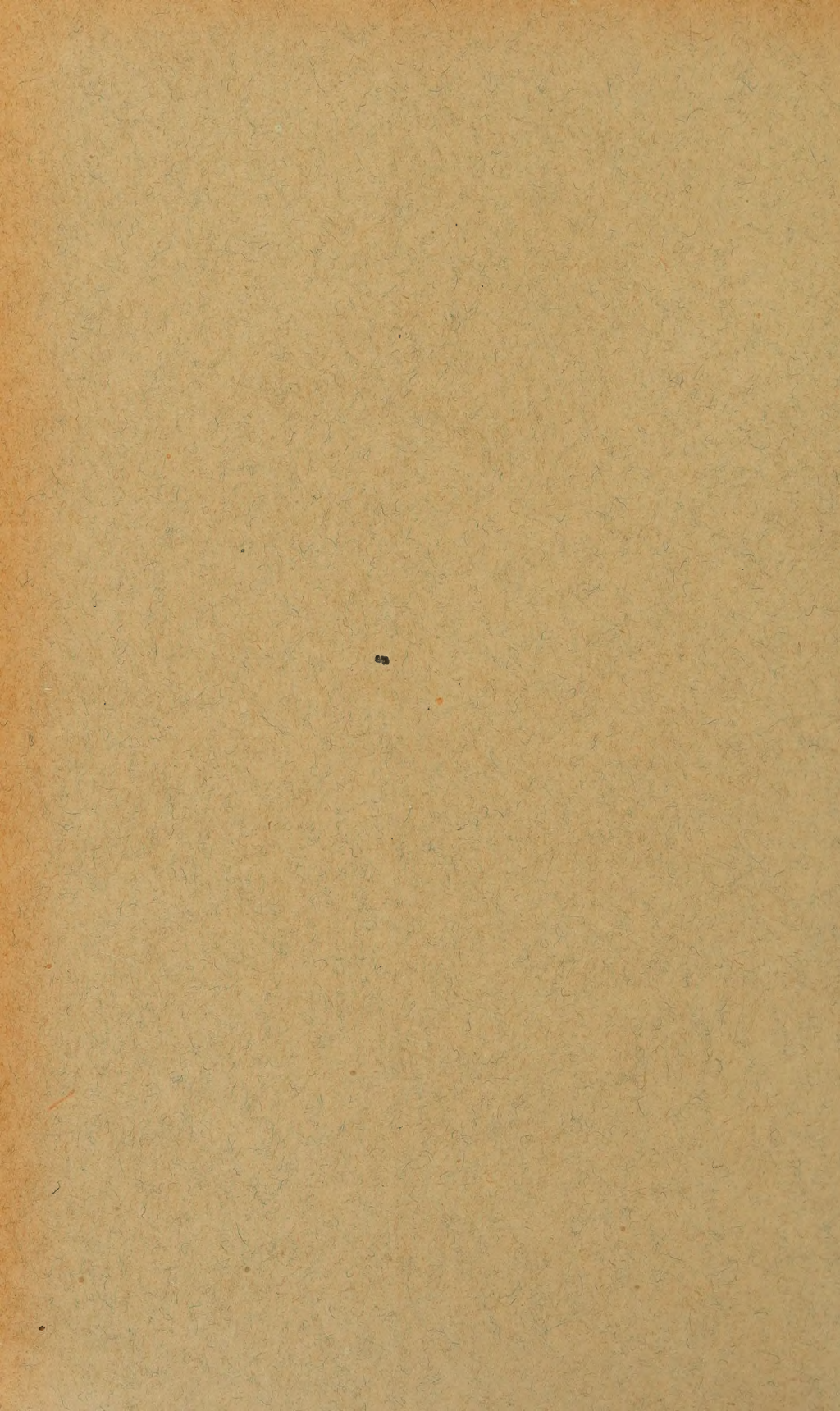
} Membres du Jury

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT

(Personnel intéressé)

—
1939



N° d'ordre : — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean VESSEREAU

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.
Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

Recherches sur l'électrolyse ignée
Gas des oxydes dissous dans les phosphates fondus

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le

1939, devant la Commission d'examens

MM. L. MEUNIER,

Président

M. LEMARCHANDS

M. AUMÉRAS

} Membres du Jury

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT

(Personnel intéressé)

—
1939

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ,  I.

Assesseur

M. VANEY, *, , I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *,  I.

RIGOLLOT, *,  I.

COUTURIER, *, , I., .

Professeurs

MM. DULAC, *,  I., *Calcul différentiel et intégral.*

DOUIN, *, ,  I., *Botanique.*

MEUNIER, O. *, , , *Chimie industrielle.*

SIRE, *, , , *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *, , , *Zoologie.*

CARDOT, *, ,  I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *, ,  I., *Géologie.*

LOCQUIN, *, ,  I., *Chimie générale.*

N..., *Minéralogie* (M. LAVAL, suppléant).

DÉJARDIN, *, ,  I., *Physique générale.*

SOLLAUD, ,  I., *Zoologie.*

THIBAUD, , A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *, ,  I., *Chimie appliquée.*

EYRAUD, ,  I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT, , A., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, , A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences

MM. DŒUVRE, ,  I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie.*

Maitre de conférences adjoint

M. BONNET, *, ,  I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

Mlle BACHRACH, ,  I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, ,  I., *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, ,  I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

MAYET, *, , , , *Anthropologie.*

PELOSSE, ,  I., *Sériciculture.*

DARESTE DE LA CHAVANNE, ,  I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *, ,  I., *Matières colorantes artificielles.*

THOVERT, *Physique.*

PIERRON, *Chimie.*

Secrétaire

M. ROUX, , A.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR MEUNIER

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie

Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEMARCHANDS

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lyon

*Hommage de profond respect et de
vive gratitude.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE IGNÉE CAS DES OXYDES DISSOUS DANS LES PHOSPHATES FONDUS

INTRODUCTION

Les oxydes métalliques ont la propriété de se dissoudre facilement dans les phosphates fondus, et de former ainsi des mélanges dont la température de fusion est nettement inférieure à celle de l'oxyde lui-même.

Quelques auteurs ont déjà utilisé cette propriété dissolvante des phosphates pour effectuer l'électrolyse ignée de quelques oxydes. Leurs recherches ont abouti, soit à la formation de métal pur, soit à la formation de phosphure métallique.

En 1931, H. HARTMANN, F. EBERT et O. BRETSCHNEIDER (1) ont électrolysé un mélange d'oxyde tungstique et de l'eutectique $P^2O^7Na^4-PO^3Na$. Suivant les conditions de l'expérience : nature et composition du bain, température, tension d'électrolyse, ces auteurs ont obtenu, soit du phosphore de tungstène, soit du tungstène métallique pur.

LÉO et SHEN (2), en 1934, ont repris et complété ces travaux. Ils ont montré que le rendement en courant et en énergie sont accrus en effectuant l'électrolyse à une température plus élevée (900°), avec une densité de courant cathodique de 5 amp./cm² et que la composition du bain la plus favorable pour l'électrolyse est la suivante : 7 $P^2O^7Na^4$, 3 PO^3Na , 4 WO^3 , ce qui permet d'obtenir du tungstène pur, titrant 99,86 % avec un rendement en courant de 88 %. Le meilleur rendement en énergie est obtenu en ajoutant au bain 150 gr. de chlorure de sodium pour 40 gr. d'oxyde tungstique à électrolyser et il atteint 46 gr. de tungstène par kw. h.

En 1936, H. HARTMANN et J. ORBAN (3), à partir d'un bain composé de WO_3 et d'un mélange de métaphosphate de sodium et de lithium à 520° , ont obtenu un nouveau phosphure de tungstène PW^4 .

Cependant il est à noter que dans les travaux précédemment cités, on s'était servi de la seule propriété dissolvante des phosphates pour y dissoudre un anhydride très particulier, mais qu'on n'avait pas étudié systématiquement la question des eutectiques, laquelle est particulièrement intéressante pour les oxydes basiques.

C'est seulement J. DUFFOURG (4), en 1936, qui, sur les conseils de M. le Professeur LEMARCHANDS, utilisa le premier l'existence des eutectiques et réussit à obtenir du zinc, par électrolyse du mélange eutectique $5 \text{ PO}_3\text{Na}$, ZnO , fondant à 530° .

En 1938, J.-L. ANDRIEUX (5), continuant ses travaux sur l'électrolyse ignée, a procédé, en collaboration avec M. CHÊNE, à l'électrolyse d'oxydes métalliques dissous dans le métaphosphate de sodium fondu, additionné de NaCl et de NaF . Ils ont mis en évidence, d'une façon définitive, l'existence du phosphure de manganèse PMn et du phosphure de fer PFe qui n'avaient jamais été obtenus à l'état cristallisé jusqu'ici.

Notre travail diffère essentiellement dans son esprit de tous les travaux ci-dessus qui n'envisagent qu'un but : l'électrolyse, moyen d'obtention de composés nouveaux (phosphures) ou d'un métal déjà connu. Nous avons, au contraire, fait une analyse très détaillée des phénomènes observés en nous aidant des données de la Physique et de la Thermodynamique. Nous avons ainsi apporté une contribution intéressante à la connaissance de l'électrolyse ignée, en général, et précisé à la fois la théorie et la pratique de l'électrolyse des oxydes dissous dans les phosphates.

Nous nous sommes, en effet, proposé d'étudier, d'une façon complète, l'électrolyse de quelques oxydes métalliques dissous dans les phosphates fondus, afin d'appliquer les résultats obtenus à l'électrolyse et à la séparation des oxydes des métaux rares, en particulier dans la monazite (mélange d'orthophosphates de terres rares : Th , Ce , La , Nd , Pr , etc...).

Avant d'effectuer les électrolyses proprement dites, nous avons cherché à opérer à la température la plus basse possible. Pour cela, nous avons étudié, d'une façon complète, l'analyse thermique des mélanges oxyde métallique-phosphate de sodium ; nous avons déterminé, pour chaque oxyde,

et pour chaque phosphate, le diagramme de fusibilité correspondant. Nous avons ainsi obtenu un certain nombre de points de transition correspondant à des composés bien définis, en général cristallisés et un certain nombre de points « eutectiques ». Ce sont les mélanges eutectiques que nous avons soumis à l'électrolyse, car ils fondent à basse température et, de plus, dans de tels mélanges, l'oxyde est dissous et non combiné, d'où une plus grande facilité d'extraction du métal.

Au cours des électrolyses, nous avons mesuré, d'une façon précise, la valeur de la tension de décomposition des oxydes. La connaissance de cette valeur est d'une grande importance, car elle permet de prévoir la possibilité de séparation de plusieurs métaux. L'ordre des potentiels électrochimiques est le même en bain fondu qu'en solution aqueuse [LORENZ (6)], mais la valeur des potentiels peut être différente et, de toutes façons, elle varie avec la température. C'est pourquoi nous avons effectué ces mesures à une température bien déterminée. Ces valeurs peuvent se calculer théoriquement, à partir de la formule de THOMSON :

$$e_t = \frac{JQ_t}{nF}$$

où Q_t est la chaleur de formation à t° de l'oxyde, à partir de ses produits d'électrolyse.

Enfin, nous avons appliqué ces résultats à l'électrolyse de la monazite, et nous avons montré comment, par la simple observation des potentiels de décomposition, il est possible de séparer le cérium du thorium et des autres métaux des terres rares.

Notre travail comprend donc les parties suivantes :

I. Description du four électrique de chauffage, dans lequel nous avons fait toutes nos expériences, et du dispositif d'électrolyse.

II. Analyse thermique des mélanges phosphate de sodium-oxyde métallique, étude des diagrammes de fusibilité, interprétation et discussion des résultats obtenus.

III. Electrolyse de quelques-uns des eutectiques obtenus.

IV. Mesure des potentiels de décomposition des oxydes métalliques, discussion des résultats obtenus.

V. Electrolyse de la monazite. Séparation du cérium et du thorium à l'état de phosphures.

VI. Commentaires généraux et conclusions.

Ce travail m'a été suggéré par M. LEMARCHANDS, Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lyon. Il a veillé et voulu qu'un fait électrochimique soit toujours étudié à fond, avec rigueur et profit. Cette analyse manque dans la plupart des travaux de ce genre. Elle est néanmoins indispensable si l'on veut marquer des progrès définitifs.

J'ai effectué cette thèse au Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Mes sentiments de reconnaissance sincère vont à M. le Professeur MEUNIER, qui a contribué largement à développer mes connaissances et qui a bien voulu accepter la présidence de mon jury et à M. le Professeur AUMÉRAS, qui a bien voulu également accepter de faire partie du jury.

Je remercie, en outre M. DUCH, qui m'a très aimablement aidé, en mettant à ma disposition un dispositif calorimétrique ingénieux, imaginé par lui, qui m'a permis de déterminer aisément la chaleur de formation du phosphore de nickel.

Enfin, ma gratitude est acquise à la Chambre Syndicale de la Grande Industrie Chimique, qui, par l'attribution d'une Bourse de Recherches m'a permis l'accomplissement de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES GÉNÉRALES D'EXPÉRIMENTATION ET D'ANALYSE

I. FOUR ÉLECTRIQUE DE CHAUFFAGE. — J'ai utilisé un four électrique de chauffage analogue à celui qu'utilise M. ANDRIEUX (6) pour l'électrolyse des borates fondus. C'est un four à résistance de « kryptol » (mélange de grains de coke de pétrole et de silicates, de 1 à 2 mm. de diamètre). Il mesure $45 \times 45 \times 32$ cm. A l'extérieur, il est protégé par une caisse en tôle reposant sur une plaque d'amiante de 8 mm. d'épaisseur.

Cette caisse est remplie de briques réfractaires et de terre réfractaire, à base de carborundum, de façon à laisser une cavité centrale cylindrique de 20 cm. de diamètre et de 21 cm. de hauteur. Dans cette cavité, se trouve un disque de carborundum formant le fond d'un cylindre de même nature, de 11 cm. de diamètre, de 20 cm. de haut, de façon à former un espace annulaire rempli de kryptol, protégé de l'air et calorifugé par une couche de 5 cm. de bourre d'amiante. A mi-hauteur, une petite cavité de 3 cm. de diamètre permet d'observer directement l'intérieur du four. Une plaque d'amiante (45×45 cm.) avec trou central de 11 cm. de diamètre et deux briques réfractaires, avec encoches pour le passage des électrodes et de la gaine du couple thermo-électrique forment couvercle. Les électrodes de chauffage sont constituées par deux cylindres de graphite de 11 cm. de diamètre et de 50 cm. de long, traversant horizontalement deux parois opposées du four et débouchant à mi-hauteur dans la couche de kryptol.

Chacune d'elles est soutenue par un cylindre de tôle de 10 cm. de long, garni intérieurement d'amiante isolante et rivé à la paroi du four. A chaque extrémité libre les électrodes sont munies d'un collier de serrage, avec cosse pour prise de courant.

Ce four, d'une puissance de 8 Kws environ, est alimenté par le courant alternatif à voltage réglable fourni par un transformateur de courant triphasé. En général, on emploie 40 volts, sous 200 ampères environ. Un ampèremètre ther-

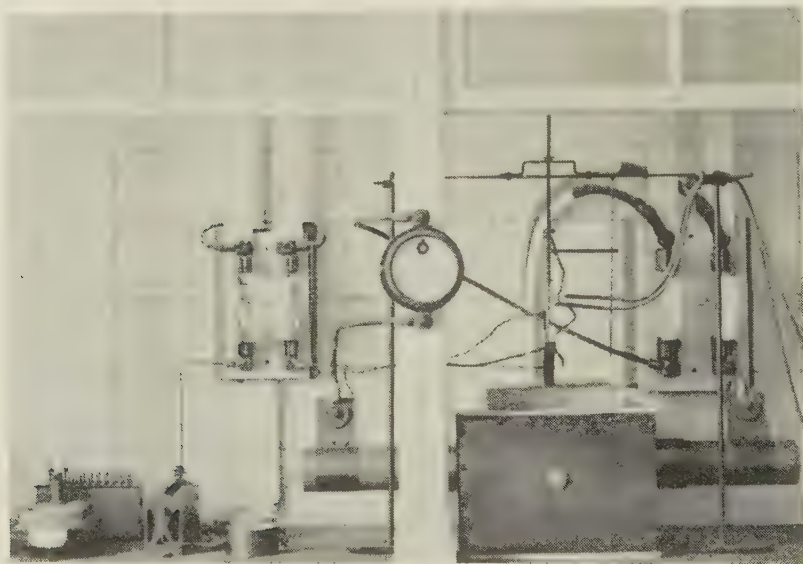


FIG. 1

mique (0-600 amp.) est intercalé dans le circuit de chauffage (fig. 1).

Un tel appareil permet d'atteindre à vide la température de 1.300° en moins d'une heure.

II. DISPOSITIF D'ÉLECTROLYSE. — J'ai utilisé, en général, des creusets en terre réfractaire qui résistent bien aux bains de phosphates, à condition de ne pas faire plus de quatre ou cinq expériences avec le même creuset. J'ai aussi utilisé quelquefois des creusets en carbone amorphe et dans ce cas, ils servent d'électrode. Leur principal inconvénient est de se désagréger facilement sous l'action de la chaleur.

Les électrodes sont constituées par des baguettes de gra-

phite ou de charbon aggloméré, de 1 cm. de diamètre, de 40 cm. de longueur. On peut également utiliser des tiges en fer de 0 cm. 6 de diamètre, ou encore des électrodes refroidies. Ces dernières sont creuses. A leur partie supérieure, se trouvent deux tubulures latérales, de 7 mm. de diamètre, assurant la circulation de l'eau. Celle-ci est amenée à 2 cm. de l'extrémité de l'électrode plongeant dans la masse fondue. A cette extrémité est soudé un cylindre de fer plein de même diamètre, de 2 cm. 5 de long.

Le circuit d'électrolyse comprend, en outre, en série, un ampèremètre (0-30 amp.), un rhéostat (0-1 ohm) et relié aux deux électrodes un voltmètre (0-20 volts). Le courant d'électrolyse est fourni par une dynamo à voltage réglable.

En résumé, le dispositif utilisé présente les avantages suivants :

1° Il est simple, facile à construire, aisément démontable et peu coûteux.

2° Le courant d'électrolyse étant indépendant du courant de chauffage, on peut faire varier l'intensité du courant d'électrolyse, sans faire varier sensiblement la température du bain.

3° On peut électrolyser sans inconvénients pendant plusieurs heures.

4° Il est très souple, sa résistance varie facilement en pilant plus ou moins le kryptol.

5° Par le tube horizontal, on peut envoyer un courant gazeux à la surface du bain.

Néanmoins, il convient de signaler les inconvénients suivants :

1° Au-dessus de 1.500°, le carborundum se décompose à la longue en silice et carbone.

2° Le kryptol brûlant lentement, il faut en ajouter à nouveau au bout de 15 à 20 heures de chauffage.

III. MESURE DES TEMPÉRATURES. — En ce qui concerne les mesures relatives à l'analyse thermique, qui exigent toujours une bonne précision j'ai utilisé un couple thermo-électrique Pt/Pt rhodié (0°-1.750°) étalonné à l'aide des températures de fusion des corps purs suivants : zinc (418°), aluminium (659°), chlorure de sodium (804°), cuivre en milieu réducteur avec charbon de bois (1.083°), et de la température d'ébulli-

tion du zinc (929°). Dans le circuit du couple se trouvent, en série, une résistance de 200 ohms et un galvanomètre sur lequel se font les lectures. Je suis ainsi arrivé à apprécier une différence de température de 2°. Pour éviter l'attaque du couple par le bain de phosphate, celui-ci est placé dans une gaine en quartz.

Pour certaines expériences, nécessitant la mesure simultanée de deux températures, j'ai utilisé des couples thermo-électriques chromel-alumel, permettant également d'apprécier des écarts de température de 2°.

Pendant la durée des électrolyses, il suffit simplement de maintenir la température à peu près constante. Je me suis alors servi d'un pyromètre optique à disparition de filament, qui permet d'apprécier, dans les conditions de l'expérience, une différence de température de 20°. Il est possible de viser soit la surface du bain, soit la surface extérieure du creuset. Dans ce cas, il est nécessaire d'étalonner l'appareil, la température de la surface du creuset ne correspondant pas exactement à celle du bain.

IV. ANALYSE DES PRODUITS CATHODIQUES. — Les produits obtenus sont rassemblés, en général, autour de la cathode. En fin d'expérience, je laisse refroidir le bain et lorsque celui-ci est devenu suffisamment visqueux, je retire la cathode qui présente à son extrémité une grosse boule, de la grosseur d'une noix. Les phosphates sont dissous dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La dissolution est toujours très longue et demande plusieurs heures. Les produits cathodiques (métaux ou phosphures), restent généralement insolubles.

Je reviendrai, dans chaque cas particulier, sur l'analyse et le dosage des produits obtenus à la cathode.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE THERMIQUE DES MÉLANGES PHOSPHATE DE SODIUM-OXYDE MÉTALLIQUE

Les différents phosphates auxquels on doit s'adresser doivent remplir les conditions suivantes :

1° Ils doivent facilement dissoudre en quantité appréciable les oxydes métalliques.

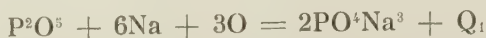
2° Leur chaleur de formation, rapportée à un atome-gramme d'oxygène, doit être supérieure à celle de l'oxyde métallique pour que celui-ci seul soit électrolysé.

3° Ils doivent former, avec les oxydes métalliques, des mélanges fondant à basse température.

Je vais examiner successivement ces trois conditions.

I. L'ortho, le méta et le pyrophosphate de sodium sont d'excellents dissolvants des oxydes métalliques. L'orthophosphate de sodium ne peut donner que des mélanges $m\text{PO}_4\text{Na}^3$, $n\text{MO}$ dans lesquels l'oxyde est simplement dissous et non combiné. Le métaphosphate et le pyrophosphate de sodium, au contraire, étant des sels acides, peuvent fixer une ou plusieurs molécules d'oxyde pour donner des phosphates à caractère moins acide, ou neutres. Ils peuvent aussi simplement dissoudre les oxydes.

II. Les produits d'électrolyse primaire des différents phosphates de sodium sont : un dépôt de sodium à la cathode, de l'anhydride phosphorique et de l'oxygène à l'anode. La chaleur de formation, rapportée à un atome-gramme d'oxygène, de l'ortho phosphate trisodique, à partir de ces produits, est donc celle de la réaction :



et Q_1 se détermine à l'aide du principe de l'état initial et de l'état final :

$$\begin{aligned}\text{Q}_1 &= \frac{1}{3}(2\text{Q}_{\text{PO}^4\text{Na}^3} - \text{Q}_{\text{P}^2\text{O}^5}) \\ \text{Q}_1 &= \frac{1}{3}(2 \times 471.200 - 365.800) = 192.200 \text{ calories.}\end{aligned}$$

La chaleur de formation du pyrophosphate de sodium est celle de la réaction :

$$\begin{aligned}\text{P}^2\text{O}^5 + 4\text{Na} + 2\text{Q} &= \text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4 + \text{Q}_2 \\ \text{Q}_2 &= \frac{1}{2}(\text{Q}_{\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4} - \text{Q}_{\text{P}^2\text{O}^5}) \\ \text{Q}_2 &= \frac{1}{2}(755.000 - 365.800) = 194.600 \text{ calories.}\end{aligned}$$

Enfin, la chaleur de formation du métaphosphate de sodium est celle de la réaction :

$$\begin{aligned}\text{P}^2\text{O}^5 + 2\text{Na} + \text{O} &= 2\text{PO}^3\text{Na} + \text{Q}_3 \\ \text{Q}_3 &= 2\text{Q}_{\text{PO}^3\text{Na}} - \text{Q}_{\text{P}^2\text{O}^5} \\ \text{Q}_3 &= 2 \times 288.900 - 365.800 = 212.000 \text{ calories.}\end{aligned}$$

Toutes ces valeurs sont supérieures à la chaleur de formation des oxydes métalliques que j'étudierai, par conséquent, ce sera bien l'oxyde qui sera électrolysé le premier et non le phosphate.

On peut aussi raisonner ainsi : en admettant que les phosphates ionisent, au moins partiellement, l'oxyde MO , on a en solution des ions O^{--} et M^{++} , et ce sera le métal le moins électropositif qui sera électrolysé le premier (règle de Max LEBLANC). Comme l'ordre des potentiels électrochimiques est le même en bain fondu qu'en solution aqueuse [LORENZ (7)], le sodium sera déposé après tous les autres métaux, sauf le potassium.

III. Pour obtenir des mélanges fondant à la température la plus basse possible, j'ai étudié d'une façon complète l'analyse thermique des mélanges phosphate de sodium-oxyde métallique.

J'ai opéré dans des creusets en terre réfractaire. Pour faire une mesure de température de solidification, il suffit de porter le produit à une température supérieure à celle de la fusion et de laisser refroidir lentement le four. J'introduis alors le couple thermo-électrique, et je note la température du bain, toutes les trente secondes, en agitant constamment avec une baguette en quartz, pour éviter toute surfusion. Lorsque le bain commence à se solidifier la température demeure stationnaire pendant quelques minutes, avant de baisser à nouveau.

I. ANALYSE THERMIQUE DES MÉLANGES

PO³Na — MO

TEMPÉRATURE DE FUSION DU MÉTAPHOSPHATE DE SODIUM. — J'ai préparé le métaphosphate de sodium par action de la chaleur sur le phosphate monosodique PO⁴NaH², 2H²O. A 100°, ce corps perd ses deux molécules d'eau de cristallisation ; à 254° [CORNEC (8)], il est transformé intégralement en métaphosphate. Ce produit fondu donne une masse vitreuse, jaune à chaud, incolore et transparente à froid.

La courbe de refroidissement indique un palier très net pour $t = 610^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Cette valeur est identique à celle déterminée par KLOOSTER (9). CARLI (10) trouve une valeur légèrement inférieure (600°). Il est probable que cet auteur opérait sur un produit impur. J'ai admis pour valeur exacte de la température de fusion de PO³Na la valeur $t = 610^{\circ}$.

J'ai vérifié la pureté du produit et constaté qu'il contenait 99,8 % PO³Na.

EXPÉRIENCES. — Dans un creuset en terre réfractaire, je chauffe un poids connu P₀ de phosphate monosodique. Le produit obtenu après chauffage est du métaphosphate de sodium dont le poids P est :

$$P = P_0 \frac{102}{156}.$$

J'ajoute au bain des poids $p_1, p_2, \dots, p_n$ en général égaux, d'oxyde métallique ; j'agite jusqu'à dissolution complète et je note la température de solidification du mélange.

Le diagramme de fusibilité s'obtient de la façon suivante : je porte en abscisses le pourcentage d'oxyde dans 100 gr. du mélange, en ordonnées la température de fusion.

J'ai déterminé les courbes de fusibilité pour des oxydes divalents (NiO, CoO, CuO) et pour un oxyde à caractère nettement acide (SnO²).

RESULTATS OBTENUS

A. — MÉLANGE $\text{PO}^3\text{Na-NiO}$

L'oxyde de nickel se dissout facilement dans le métaphosphate de sodium, en donnant des mélanges de couleur verte. La dissolution peut être longue, surtout pour de fortes concentrations en oxyde.

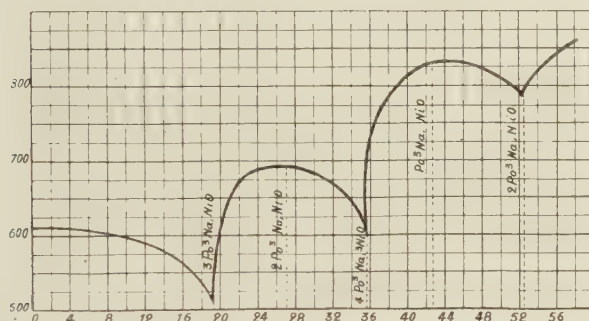


FIG. 2

J'ai mis en évidence l'existence de deux points de transition (points à tangente horizontale, où la température de fusion passe par un maximum). Le premier correspond à la formule $2 \text{PO}^3\text{Na}, \text{NiO}$ ou $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{Ni}$ pyrophosphate double de sodium et de nickel, contenant 24,8 % NiO, fondant à 685° ; le second correspond à la formule $\text{PO}^3\text{Na}, \text{NiO}$ ou PO^4NaNi , orthophosphate double de sodium et de nickel, contenant 42,3 % NiO, fondant à 830° . J'ai également mis en évidence trois points eutectiques (points anguleux à tangente verticale, où la température de fusion passe par un minimum). Ce sont :

- 3 $\text{PO}^3\text{Na}, \text{NiO}$, contenant 19,6 % NiO, fondant à 515° ;
- 4 $\text{PO}^3\text{Na}, 3 \text{NiO}$, contenant 35,5 % NiO, fondant à 605° ;
- 2 $\text{PO}^3\text{Na}, 3 \text{NiO}$, contenant 52,4 % NiO, fondant à 785° .

B. — MÉLANGE $\text{PO}^3\text{Na-CoO}$

L'oxyde de cobalt, noir, se dissout facilement dans le métaphosphate de sodium, en donnant des composés d'une couleur violette intense. La dissolution est accompagnée d'une formation de mousses abondantes qui ont tendance à s'extrava-
ser et qui, par conséquent, risquent de fausser les résultats. Quand la dissolution est achevée, les mousses cessent de se former et le bain prend un aspect uniforme.

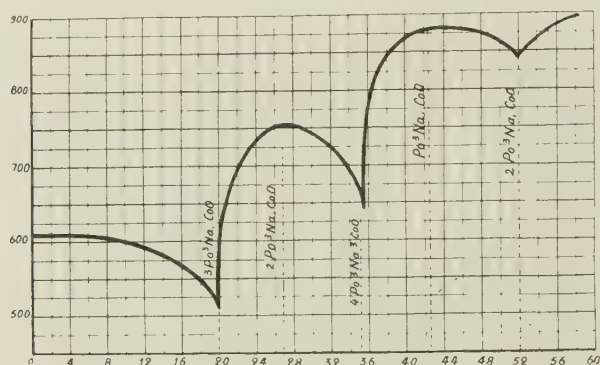


FIG. 3

J'ai tiré du diagramme de fusibilité les mêmes conclusions que pour l'oxyde de nickel : mise en évidence de deux points de transition, le premier $2 \text{ PO}^3\text{Na, CoO}$, pyrophosphate double de sodium et de cobalt, contenant 26,85 % CoO , fondant à 755° ; le second, $\text{PO}^3\text{Na, CoO}$, orthophosphate double de sodium et de cobalt, contenant 42,3 % CoO , fondant à 882° .

Enfin, j'ai observé trois mélanges eutectiques.

Ce sont :

- 3 $\text{PO}^3\text{Na, CoO}$, contenant 19,6 % CoO fondant à 520° ;
- 4 $\text{PO}^3\text{Na, 3 CoO}$, contenant 35,5 % CoO , fondant à 640° ;
- 2 $\text{PO}^3\text{Na, 3 CoO}$, contenant 52,4 % CoO , fondant à 845° .

Les sels doubles de sodium et de cobalt fondant à température légèrement supérieure à ceux correspondants de nickel.

C. — MÉLANGE $\text{PO}^3\text{Na}-\text{CuO}$

La dissolution de l'oxyde de cuivre dans le métaphosphate de sodium est immédiate. Les mélanges obtenus sont verts. En milieu réducteur, ils sont rouge-opaque. Les bains obtenus sont très fluides, même à des températures voisines de la fusion.

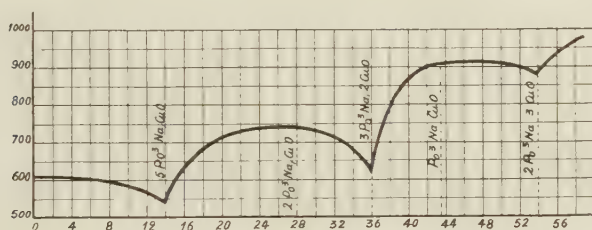


FIG. 4

L'étude des diagrammes de fusibilité permet de mettre en évidence deux composés de transition : $2 \text{PO}^3\text{Na}$, CuO , pyrophosphate double de sodium et de cuivre, contenant 28,2 % CuO , fondant à 740° et PO^3Na , CuO , orthophosphate double de sodium et de cuivre, contenant 43 % CuO , fondant à 915° .

Il existe enfin trois mélanges eutectiques :

5 PO^3Na , CuO , contenant 13,5 % CuO , fondant à 540° ;

3 PO^3Na , 2 CuO , contenant 36 % CuO , fondant à 625° ;

2 PO^3Na , 3 CuO , contenant 54 % CuO , fondant à 885° .

D. — MÉLANGE $\text{PO}^3\text{Na-SnO}^2$

L'oxyde stannique donne avec le métaphosphate de sodium des mélanges épais, blanc-laiteux. Les bains obtenus sont très visqueux, la dissolution s'opère difficilement et ne se fait vraiment bien qu'en élevant la température nettement au-dessus du point de fusion.

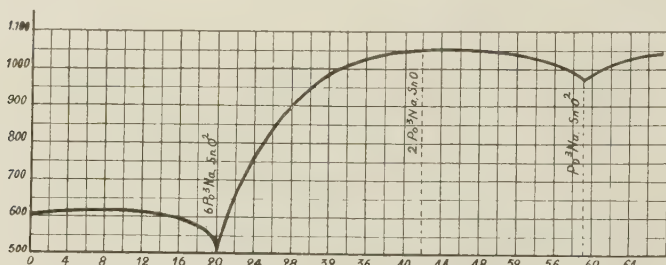


FIG. 5

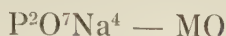
Le diagramme de fusibilité ne permet de reconnaître l'existence que d'un seul point de transition : $2\text{PO}^3\text{Na, SnO}^2$ ou $(\text{PO}^4)^2\text{Na}^2\text{Sn}$, orthophosphate double de sodium et d'étain, fondant à 1.055° , contenant 42,5 % SnO^2 et de deux eutectiques :

$6\text{PO}^3\text{Na, SnO}^2$, contenant 19,8 % SnO^2 , fondant à 545° ;

$\text{PO}^3\text{Na, SnO}^2$, contenant 59 % SnO^2 , fondant à 980° .

Comme il est facile de s'en rendre compte, dans le cas d'un oxyde acide, les résultats sont nettement différents de ceux obtenus avec les autres oxydes ; d'une part, les variations de la température avec la concentration sont bien plus importantes, d'autre part, on n'observe qu'un seul point de transition et deux eutectiques, tandis que dans le cas d'oxydes basiques, on observe deux points de transition et trois eutectiques.

II. ANALYSE THERMIQUE DES MÉLANGES



TEMPÉRATURE DE FUSION DU PYROPHOSPHATE DE SODIUM. — Les auteurs ne sont pas d'accord sur la valeur de la température de fusion du pyrophosphate de sodium. CARNELLY (11) indique 888° , LE CHATELIER (12) 937° , PARRAVANO et CALCAGNI (13) 998° ; MENZEL et SIEG (14) : $979 \pm 2^\circ$. Il semble d'ailleurs que ces différences soient dues à des impuretés contenues dans le pyrophosphate.

J'ai préparé le pyrophosphate neutre de sodium par calcination du phosphate disodique hydraté : $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$, $12 \text{H}_2\text{O}$. D'après CORNEC, SCHREIBER et SELVA (15), la transformation est complète à 232° . La courbe de refroidissement indique un palier très net pour $t = 905^\circ$. Différents essais m'ont donné les mêmes résultats, aussi, je considère cette valeur comme exacte.

EXPÉRIENCES. — J'opère exactement comme pour le métaphosphate de sodium. Je chauffe et fond un poids P_0 de phosphate disodique correspondant à un poids P de pyrophosphate

$$P = P_0 \frac{266}{716}.$$

J'ajoute à ce bain des poids $p_1, p_2 \dots p_n$, d'oxyde métallique, et je mesure, après chaque addition la température de fusion du mélange, à l'aide d'un couple thermo-électrique. Ces mesures sont très faciles à effectuer, le pyrophosphate ne présentant pas de surfusion. Je peux ensuite tracer le diagramme de fusibilité correspondant à chaque oxyde.

RESULTATS OBTENUS

A. — MÉLANGE $P^2O^7Na^4-NiO$

J'ai mis en évidence l'existence d'un composé de transition correspondant à la formule $P^2O^7Na^4, NiO$ ou $(PO^4)^2 Na^4Ni$: orthophosphate double de sodium et de nickel, contenant 22 % NiO , fondant à 995° . Il existe également deux mélanges eutectiques :

- 4 $P^2O^7Na^4, NiO$, contenant 6,5 % NiO , fondant à 775° ;
- 2 $P^2O^7Na^4, 3 NiO$ contenant 37 % NiO , fondant à 915° .

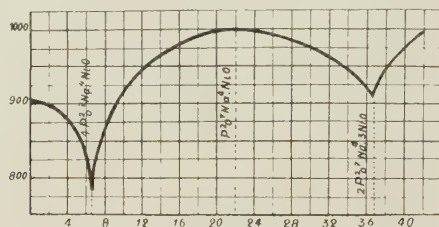


FIG. 6

B. — MÉLANGE $P^2O^7Na^4-CoO$

Exactement comme pour l'oxyde de nickel, j'ai déterminé un point de transition : $P^2O^7Na^4, CoO$, orthophosphate double de sodium et de cobalt, contenant 22 %, CoO , fondant à 1.045° , ainsi que deux eutectiques :

- 4 $P^2O^7Na^4, CoO$, contenant 6,5 % CoO , fondant à 802° ;
- 2 $P^2O^7Na^4, 3 CoO$, contenant 37 % CoO , fondant à 955° .

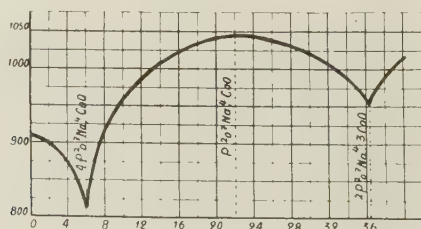


FIG. 7

C. — MÉLANGE $P^2O^7Na^4-CuO$

J'ai déterminé un composé de transition : $P^2O^7Na^4$, CuO , orthophosphate double de sodium et de cuivre, contenant 32,6 % CuO fondant à 950° , ainsi que deux mélanges eutectiques :

- 2 $P^2O^7Na^4$, CuO , contenant 15 % CuO , fondant à 870° ;
- 2 $P^2O^7Na^4$, 3 CuO , contenant 47 % CuO , fondant à 905° .

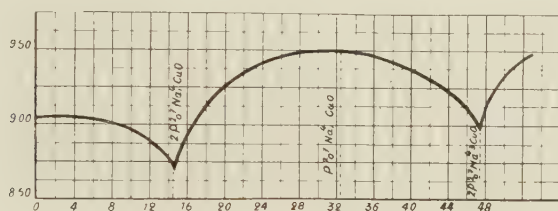


FIG. 8

D. — MÉLANGE $P^2O^7Na^4-SnO^2$

J'ai déterminé un composé de transition : 2 $P^2O^7Na^4$, SnO^2 ou $(PO^4)^4Na^8Sn$, orthophosphate double de sodium et d'étain, contenant 22,1 % SnO^2 , fondant à 1.125° . Il existe également deux mélanges eutectiques :

- 5 $P^2O^7Na^4$, SnO^2 , contenant 10,2 % SnO^2 , fondant à 725° ;
- $P^2O^7Na^4$, SnO^2 , contenant 36,2 % SnO^2 , fondant à 1.085° .

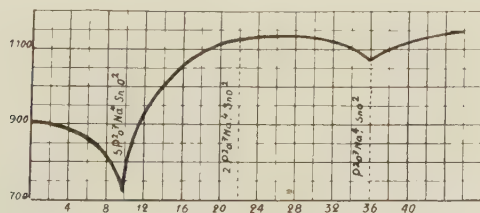


FIG. 9

J'ai renoncé à faire l'analyse thermique des mélanges $\text{PO}^4\text{Na}^3\text{-MO}$. J'ai, en effet, déterminé la température de fusion de l'orthophosphate trisodique. Ce corps fond à 1.340° . Cette valeur est d'ailleurs conforme à celle indiquée par le *Int. Crit. Tables*. J'ai remarqué, d'autre part, que l'addition d'oxyde métallique à un tel bain n'abaisse pas suffisamment la température de fusion du mélange. Cette température de fusion n'est jamais inférieure à 1.100° et il n'est pas intéressant, dans ces conditions, de faire l'électrolyse de tels mélanges.

TABLEAU I. — *Mélanges* PO^3Na — MO

OXYDE	EUTECTIQUES			POINTS DE TRANSITION	
	I	II	III	IV	V
NiO	$3\text{PO}^3\text{Na}$, NiO (515°)	$4\text{PO}^3\text{Na}$, 3NiO (615°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, 3NiO (785°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, NiO (685°)	PO^3Na , NiO (830°)
CoO	$3\text{PO}^3\text{Na}$, CoO (520°)	$4\text{PO}^3\text{Na}$, 3CoO (640°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, 3CoO (845°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, CoO (755°)	PO^3Na , CoO (882°)
CuO	$5\text{PO}^3\text{Na}$, CuO (540°)	$3\text{PO}^3\text{Na}$, 2CuO (625°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, 3CuO (885°)	$2\text{PO}^3\text{Na}$, CuO (740°)	PO^3Na , CuO (915°)
SnO^2	$6\text{PO}^3\text{Na}$, SnO^2 (545°)	PO^3Na , SnO^2 (980°)	—	$2\text{PO}^3\text{Na}$, SnO^2 (1055°)	—

TABLEAU II. — *Mélanges* $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$ — MO

OXYDE	EUTECTIQUES		POINTS DE TRANSITION
	I	II	
NiO	$4\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, NiO (775°)	$2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, 3NiO (915°)	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, NiO (995°)
CoO	$4\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, CoO (802°)	$2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, 3CoO (955°)	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, CoO (1045°)
CuO	$2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, CuO (870°)	$2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, 3CoO (905°)	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, CuO (905°)
SnO^2	$5\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, SnO^2 (725°)	$\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, SnO^2 (1085°)	$2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$, SnO^2 (1125°)

III. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA DISSOLUTION

La dissolution des oxydes dans les phosphates fondus donne lieu à des mélanges de composition variant de 1 à 100 %. Les diagrammes de fusibilité donnés précédemment pour les oxydes de nickel, cobalt, cuivre et étain font apparaître des points eutectiques et des points de transition.

Je considérerai dans ce qui suit un eutectique comme étant une dissolution d'oxyde dans le composé de transition qui le précède, et partant de cette hypothèse, je chercherai à calculer la constante cryoscopique du phosphate pur ou du composé de transition précédant l'eutectique.

VALEUR DE LA CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DU MÉTAPHOSPHATE DE SODIUM. — Soit n le nombre de molécules d'oxyde dissous et K la constante cryoscopique calculée d'après la formule :

$$\Delta t = K \times n$$

Les chiffres expérimentaux pour les différents oxydes sont les suivants (1) :

<i>Oxyde dissous</i>	<i>n</i>	Δt	<i>K</i>	<i>Concentration</i>
SnO ²	$\frac{1}{6}$	65°	390	25 0/0
CuO	$\frac{1}{5}$	70°	350	16 0/0
NiO	$\frac{1}{3}$	95°	285	25 0/0
CoO	$\frac{1}{3}$	90°	270	25 0/0

(1) Voir page 29, Tableau I, colonne 1.

K n'a pas une valeur constante, mais j'ai supposé que l'oxyde n'est pas dissocié.

Soit α le degré de dissociation. Je suppose que α est le même pour des concentrations équivalentes ; je peux alors comparer les oxydes suivants : SnO^2 , NiO , CoO .

L'oxyde stannique, dissocié donne 3 ions, son coefficient i sera :

$$i = 3\alpha + (1 - \alpha) = 1 + 2\alpha$$

Le coefficient relatif à NiO et à CoO sera $i = 1 + \alpha$.

Si Δt est l'abaissement moléculaire normal pour un corps non dissocié, j'aurai :

$$\Delta t_{\text{SnO}^2} = \Delta t (1 + 2\alpha) = 390$$

$$\Delta t_{\text{NiO}} \text{ ou } \Delta t_{\text{CoO}} = \Delta t (1 + \alpha) = 277 \text{ (valeur moyenne pour NiO et CoO)}$$

Je tire alors :

$$\frac{1 + 2\alpha}{1 + \alpha} = \frac{390}{277} = 1,41$$

d'où :

$$\alpha = \frac{0,41}{0,59} = 0,695$$

Je peux alors calculer K d'après la formule :

$$K = \frac{\Delta t}{n (1 + \alpha \alpha)}$$

(α est égal à 2 pour SnO^2 , à 1 pour NiO et CoO).

Au moyen des nombres du tableau précédent, je puis écrire :

$$K_{\text{SnO}^2} = \frac{65}{\frac{1}{6} \times 2,4} = 163$$

$$K_{\text{NiO}} = \frac{95}{\frac{1}{3} (1 + 0,7)} = 167$$

$$K_{\text{CoO}} = \frac{90}{\frac{1}{3} (1 + 0,7)} = 159$$

Les nombres calculés pour la constante cryoscopique se groupent autour de la valeur moyenne 160.

Il est possible dès lors de calculer, à partir de cette valeur, le coefficient de dissociation de CuO .

$$1 + \alpha_{\text{CuO}} = \frac{\Delta t}{Kn} = \frac{70}{32} \text{ (valeur voisine de 2)}$$

ce qui donne pour α_{CuO} une valeur voisine de l'unité.

L'oxyde de cuivre, à une concentration de 16 %, serait donc complètement dissocié dans le métaphosphate de sodium.

Les résultats obtenus ne sont pas inconciliables et, s'ils sont admis, montrent que le métaphosphate de sodium agit comme un dissolvant des oxydes métalliques et comme un corps les ionisant.

VALEUR DE LA CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$. — Le calcul a été conduit sur les résultats expérimentaux suivants (1) :

<i>Oxyde dissous</i>	<i>n</i>	Δt	<i>K</i>	<i>Concentration</i>
SnO ²	$\frac{1}{5}$	180	2400	11,3 0/0
CuO	$\frac{1}{2}$	35	186	11,5 0/0
NiO	$\frac{1}{4}$	130	1383	7 0/0
CoO	$\frac{1}{4}$	103	1093	7 0/0

Différentes hypothèses sont à envisager.

1° Si je considère qu'à des concentrations égales, les degrés de dissociation sont semblables, je peux écrire :

$$\frac{1 + 2\alpha}{1 + \alpha} = \frac{2400}{1383}$$

ce qui donne pour α une valeur négative, donc à rejeter.

2° Si je suppose que K est toujours le même pour le pyrophosphate, j'aurai :

$$\Delta t = Kn (1 + \alpha)$$

$$180 = K_{\text{SnO}^2} \times \frac{1}{5} \times (1 + 2\alpha)$$

$$130 = K_{\text{NiO}} \times \frac{1}{4} \times (1 + \alpha)$$

d'où, pour α , une valeur voisine de 2, impossible à accepter.

(1) Voir page 29, Tableau II, colonne 1.

Les chiffres trouvés ci-dessus montrent donc :

1° ou que $P^2O^5Na^4$ n'agit pas comme PO^3Na ;

2° ou que d'autres phénomènes plus complexes interviennent ; par exemple la température étant plus élevée, une dissociation du pyrophosphate pourrait être envisagée. Une analyse plus complète des résultats obtenus serait probablement fort intéressante.

VALEUR DE LA CONSTANCE CRYOSCOPIQUE POUR LES CORPS DE FORMULE : P^2O^5 , Na^2O , MO . — Résultats expérimentaux (1) :

Oxyde dissous	n	t
SnO^2	1	75°
CuO	$\frac{1}{3}$	115°
NiO	$\frac{1}{2}$	80°
CoO	$\frac{1}{2}$	95°

En remplaçant Δt et n par leur valeur dans la formule :

$$\Delta t = Kn (1 + \alpha)$$

pour les oxydes de nickel et de cobalt, j'ai :

$$95 = K_{CoO} \times \frac{1}{2} \times (1 + \alpha)$$

$$80 = K_{NiO} \times \frac{1}{2} \times (1 + \alpha)$$

soit en moyenne :

$$175 = K \times (1 + \alpha)$$

En admettant le même degré de dissociation pour les deux oxydes et la même valeur de K pour le corps dissolvant (hypothèse inexacte puisque MO varie avec chaque métal), je trouve donc :

pour NiO et CoO

$$175 = K (1 + \alpha_{NiO \text{ ou } CoO})$$

pour CuO

$$345 = K (1 + \alpha'_{CuO})$$

pour SnO^2

$$75 = K (1 + 2\alpha''_{SnO^2})$$

(1) Voir page 29, Tableau I, colonnes 2 et 4.

La résolution des 3 équations, même en admettant une valeur nulle pour α''_{SnO_2} , conduit à des valeurs supérieures à l'unité, valeurs impossibles à admettre.

Aussi, je peux conclure que le complexe dissolvant n'agit pas comme un corps unique.

VALEUR DE LA CONSTANTE CRYOSCOPIQUE POUR LES CORPS DE FORMULE $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-MO}$. — Résultats expérimentaux (1) :

Oxyde dissous	Δt	n
SnO^2	40	$\frac{1}{2}$
CuO	45	$\frac{1}{2}$
NiO	80	$\frac{1}{2}$
CoO	95	$\frac{1}{2}$

Je peux écrire :

$$170 = K (1 + \alpha_{\text{NiO ou CoO}})$$

$$90 = K (1 + \alpha'_{\text{CuO}})$$

$$80 = K (1 + 2\alpha''_{\text{SnO}^2})$$

Même en faisant $\alpha_{\text{NiO}} = 1$, je trouve pour α'_{CuO} et α''_{SnO^2} des valeurs négatives.

Je peux conclure :

1° que la loi de RAOULT ne s'applique pas aux orthophosphates de formule $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-MO}$;

2° que ces orthophosphates possèdent des valeurs de K différentes, ce qui paraît assez normal, mais impossible à calculer.

En résumé, j'ai appliqué la loi de RAOULT à des solutions de forte concentration, et l'on peut penser que cette application appelle quelques réserves. Je ferai néanmoins observer que les résultats auxquels elle conduit sont très normaux.

(1) Voir page 29, Tableau II, colonnes 2 et 3.

Il exigent un coefficient d'ionisation de 70 % de l'oxyde dissous, pour les oxydes de nickel et du cobalt à la concentration de 25 %, de 100 % dans le cas de l'oxyde de cuivre, le plus dilué d'ailleurs (16 %). Ce n'est pas là chose impossible.

La loi ne trouve son application que pour le métaphosphate de sodium, le composé le plus simple de P^2O^5 et Na^2O . Elle ne donne plus aucun résultat lorsqu'on essaye de l'appliquer au pyrophosphate P^2O^5 , $2Na^2O$.

En faisant les mêmes calculs, et en considérant l'oxyde métallique comme dissous dans P^2O^5 , on obtient des résultats identiques, et il semble bien que seul le métaphosphate de sodium puisse être considéré comme un dissolvant au sens que donne à ce mot la loi de RAOULT.

Pour conclure, je peux dire que le métaphosphate de sodium est un dissolvant des oxydes métalliques qu'il ionise. Les eutectiques fournis contiennent l'oxyde en dissolution et non en combinaison. L'électrolyse des oxydes dissous n'est guère réalisable, de façon sûre, que par celle des eutectiques fournis par le métaphosphate.

TROISIÈME PARTIE

ELECTROLYSES

La composition des bains électrolytiques étant déterminée avec précision, je les ai soumis à l'électrolyse. Pour cela, je chauffe, dans un creuset en terre réfractaire, un poids connu de phosphate monosodique (80 gr. environ), jusqu'à fusion et j'ajoute ensuite, par petites portions, la quantité d'oxyde métallique juste nécessaire pour obtenir l'eutectique convenable. Je maintiens l'eutectique à une température supérieure de 40° à 50° au-dessus de son point de fusion, et je fais passer le courant d'électrolyse à l'intérieur. En général, l'effet Joule suffit à maintenir le bain à une température suffisante ; si cela ne suffit pas (par exemple dans le cas d'électrolyses s'effectuant à une température supérieure à 1.000°), je rétablis, de temps en temps, le courant de chauffage. En opérant ainsi, je diminue les risques d'oxydation des produits cathodiques qu'une trop haute température rendrait inévitables, ainsi que l'usure trop rapide des électrodes.

J'ai étudié l'électrolyse ignée des différents oxydes dont j'ai déterminé les diagrammes de fusibilité dans les phosphates : NiO , CoO , CuO , SnO^2 . J'ai également étudié l'électrolyse de l'oxyde de plomb PbO , dont la dissolution dans les phosphates avait déjà été étudiée par CARL (10), et celle du pentoxyde de vanadium V^2O^5 .

L'électrolyse de l'oxyde de cérium, ainsi que celle du phosphate de thorium, sera étudiée dans un autre chapitre, à propos de l'électrolyse de la monazite.

CHAPITRE PREMIER

A. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE NICKEL

J'ai électrolysé l'eutectique 4 PO_3Na , 3 NiO , contenant 35,5 % d'oxyde, fondant à 605° . J'ai effectué cette électrolyse à 630° . A cette température, le bain n'offre pas une résistance trop grande au passage du courant. Les électrodes sont constituées par 2 baguettes de charbon graphité, plongeant de 2 cm. dans le bain, distantes entre elles de 3 cm. Peu après le passage du courant, j'observe des petites flammes brillantes à l'intérieur du bain, entre les 2 électrodes. Ces flammes cessent de se produire dès que j'arrête le courant. Elles sont dues à la combustion du nickel, formé par l'électrolyse primaire, combustion activée par l'oxygène anodique naissant. Dès que l'intensité du courant dépasse une certaine valeur (15 ampères environ), les aiguilles du voltmètre et de l'ampèremètre oscillent fortement et il se forme des courts-circuits. Ce phénomène est dû à la formation de métal spongieux (brouillard métallique) qui envahit le bain. Il est probable que pour une faible intensité, la formation de brouillard étant moins rapide, sa concentration à l'intérieur du creuset est moins forte et, par conséquent, il peut, soit se transporter sur la cathode, soit réagir par réaction secondaire, sur le bain.

Ce brouillard doit se former par la condensation dans le bain plus froid de vapeurs formées à la cathode surchauffée.

Au bout de 1 h. 30', je coupe le courant d'électrolyse, je laisse refroidir de façon à rendre le bain très visqueux, puis je retire lentement la boule cathodique avec une pince. Cette boule, une fois refroidie, est brisée au marteau. Elle présente 2 couches bien distinctes :

1° une couche extérieure, verte, formée probablement d'une dissolution d'oxyde de nickel dans le métaphosphate de sodium ;

2° une partie intérieure, contenant un grand nombre de particules cristallines grises.

Le reste du bain contient, du reste, en suspension, les mêmes particules grises.

Pour isoler ces cristaux, j'ai dû dissoudre le bain dans de l'eau légèrement chlorhydrique. La dissolution est très longue et demande plusieurs heures. Je filtre, et il reste sur les parois du filtre les cristaux que je lave et recueille.

L'analyse qualitative de ces cristaux indique la présence de phosphore et de nickel.

DOSAGE DU PHOSPHORE. — J'ai dosé le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium (méthode de Finkener), de la façon suivante : je dissous un poids connu de cristaux dans l'acide nitrique étendu et chaud. J'étends à 500 cm³ avec de l'eau distillée et je prélève 50 cm³ de la solution. J'ajoute à cette solution 30 cm³ de nitrate d'ammonium à 35 %, 10 cm³ d'acide nitrique et je chauffe jusqu'à ébullition. A cette solution bouillante, j'ajoute lentement 120 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium à 3 %, en agitant constamment. Le phosphomolybdate d'ammonium précipite instantanément et quantitativement. Au bout d'un quart d'heure, je décante sur filtre, lave avec de l'eau contenant du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique, puis je dissous tout le précipité dans l'ammoniaque. Je chauffe encore à l'ébullition et j'ajoute, goutte à goutte, 20 cm³ d'acide nitrique chaud, en agitant. J'ai alors un précipité *pur* de phosphomolybdate d'ammonium. Je filtre sur filtre Schott taré, je lave jusqu'à ce que le ferrocyanure de potassium ne donne plus de coloration brune, je sèche dans une étuve à 170°, jusqu'à poids constant, et je pèse. Le phosphomolybdate d'ammonium a alors la composition suivante : $\text{PO}^+ (\text{NH}^+)^2$, 12 MoO^3 , 2 NO^2H , H^2O et contient 3,782 % P^2O^5 .

Tous les dosages de phosphore ont été effectués de cette façon.

DOSAGE DU NICKEL. — Je dissous un poids connu de cristaux dans l'acide nitrique dilué et chaud. J'élimine tout le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium (dosage précédent). Je filtre ; le filtrat contient en solution tout le nickel et un excès de molybdate d'ammonium que je dois éliminer. Pour cela, j'ajoute au filtrat 30 cm³ d'acide sulfurique étendu, je chauffe à feu nu jusqu'à siccité et j'ajoute 200 cm³ d'eau distillée. Je fais passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution ; tout le molybdène précipite à l'état de sulfure.

Je filtre. La solution est traitée par l'eau de brome, puis par une solution de potasse en excès.

L'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})^3$ formé est lavé, filtré, séché, calciné et pesé à l'état de NiO .

J'ai trouvé :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
P %	20,6	20,5
Ni %	79,8	79,6

Pour PNi^2 , on trouve :

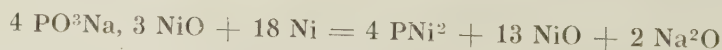
P %	20,8
Ni %	79,2

Le produit obtenu a donc pour formule PNi^2 : phosphure de nickel. Cette variété de phosphure est insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique, insoluble dans l'acide nitrique concentré, soluble dans l'acide nitrique étendu qui l'oxyde en phosphate. Les oxydants énergiques (MnO^4K , MnO^2) l'oxydent avec dégagement de chaleur et production de vives étincelles.

Voici les résultats de quelques électrolyses :

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids de PNi^2
1 ..	$4\text{PO}^3\text{Na}$, 3NiO	630°	15 amp.	12 volts	1 h. 30	8 gr.
2 ..	—	630°	12 —	18 —	—	6 gr. 8
3 ..	—	700°	12 —	20 —	—	8 gr.
4 ..	—	800°	15 —	20 —	—	13 gr.
5 ..	—	1000°	15 —	15 —	—	15 gr.

MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE. — 6 molécules d'eutectique $4\text{PO}^3\text{Na}$, 3NiO sont électrolysées et donnent 18 atomes de nickel. Ceux-ci réduisent alors 1 molécule d'eutectique d'après la réaction :



De la sorte, 7 molécules d'eutectique disparaissent :

6 sont électrolysées ;

1 est réduite par 18 atomes de nickel.

Sur la cathodé, on retrouvera 4 PNi^2 tandis que 13 NiO se redissoudront au voisinage, tendant à former avec le sel électrolysé une solution de NiO dans PO^3Na , qui se sera accumulée à la cathode.

Or, 24 molécules de métaphosphate sont autour de celle-ci, au contact de 13 NiO . La solution de NiO dans PO^3Na est donc moins riche en oxyde de nickel que la molécule 4 PO^3Na , 3 NiO .

Elle correspond à la formule $4\text{PO}^3\text{Na}$, $2\frac{1}{6}\text{NiO}$.

Au fur et à mesure de l'électrolyse, le bain cathodique s'appauvrit en nickel, beaucoup plus lentement que si le nickel ne réduisait pas P^2O^5 . L'électrolyse porte finalement sur un bain qui n'a plus la composition de l'eutectique, mais qui en diffère d'autant moins qu'elle a été moins poussée et qu'on a opéré sur une masse primitive plus considérable.

B. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE COBALT

J'ai électrolysé l'eutectique 4 PO^3Na , 3 CoO , fondant à 640° dans les mêmes conditions que l'oxyde de nickel. La température d'électrolyse est de 700° . Les phénomènes sont absolument identiques à ceux observés pour l'oxyde de nickel. J'aperçois pendant toute la durée de l'électrolyse des flammes brillantes intermittentes ; quand l'intensité du courant dépasse 15 ampères, la formation trop rapide de métal spongieux détermine des courts-circuits. Je laisse l'électrolyse se poursuivre pendant 1 h. 30. En fin d'expérience, je laisse refroidir le bain et j'enlève la boule cathodique. Cette boule présente 2 parties distinctes :

1° Une couche extérieure, violette, formée d'une dissolution de CoO dans PO^3Na ;

2° Une partie intérieure, comportant une grande quantité de fines particules grises, à reflet métallique.

Comme pour l'oxyde de nickel, j'ai séparé ces cristaux du bain par dissolution dans l'eau légèrement chlorhydrique, filtration et lavage.

L'analyse qualitative indique la présence à la fois du phosphore et de cobalt.

J'ai dosé ces 2 éléments. Le phosphore est dosé par la méthode décrite à propos du dosage du phosphore dans le phosphure de nickel.

DOSAGE DU COBALT. — Je dissous un poids connu de cristaux dans l'acide nitrique étendu et chaud, et j'élimine le phosphore, comme dans le cas du phosphure de nickel. J'élimine l'excès de molybdène par précipitation à l'état de sulfure. Je filtre. J'ajoute à la liqueur filtrée 100 cm³ de carbonate d'ammonium à 25 %. Il se forme du carbonate de cobalt que je calcine au rouge. L'oxyde CoO formé est transformé en sulfate par addition de 50 cm³ d'acide sulfurique dilué. Je chauffe doucement à siccité jusqu'à disparition des vapeurs blanches. Je calcine alors au rouge sombre.

D'après la règle de Le Chatelier-Matignon,

$$\frac{Q}{T} = 32$$

la tension de vapeur de SO³ du sulfate du cobalt se dissociant en SO³ et CoO, est égale à 1 atmosphère pour T = 1.250 degrés centigrades.

Je peux donc chauffer au rouge sombre sans que le sulfate soit décomposé. J'obtiens après plusieurs calcinations un poids constant.

J'ai trouvé :

	<i>1^{er} essai</i>	<i>2^e essai</i>
	—	—
P %	20,7	21
Co %	79,1	78,8

Or, pour PCo², on trouve :

P %	20,8
Co %	79,2

Ces cristaux correspondent donc à la formule PCo² : phosphure de cobalt.

Examinés au microscope, ils ont l'apparence de longues aiguilles grises. Chauffé vers 900°, ce phosphure se transforme en une variété noire, amorphe, de même composition. Il est insoluble dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide nitrique dilué, qui le transforme en phosphate. Les oxydants énergiques réagissent de la même façon que sur le phosphure de nickel.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids de PCo ²
1 ..	4 PO ³ Na, 3 CoO	700°	15 amp.	20 volts	1 h.30	10 gr.
2 ..	—	700°	10 —	15 —	—	8 gr.3
3 ..	—	700°	12 —	18 —	—	9 gr.
4 ..	—	800°	12 —	15 —	—	11 gr.
5 ..	—	1000°	15 —	12 —	—	12 gr.5

C. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE PLOMB

L'analyse thermique des mélanges PO³Na-PbO et P²O⁷Na⁴-PbO a été faite par CARLI (10), qui a montré en particulier l'existence d'un orthophosphate double de sodium et de plomb: PO³Na, PbO et d'un pyrophosphate double : 2 PO³Na, PbO, ainsi que l'eutectique 3 PO³Na, 2 PbO.

J'ai fait l'électrolyse de cet eutectique à 700°, environ. Les opérations ont été faites dans des creusets en terre réfractaire. Des cathodes en charbon réduisent chimiquement presque entièrement le bain, avec formation de plomb métallique. Pour éviter cet inconvénient j'ai utilisé des cathodes en fer. Une baguette de charbon sert d'anode. Celle-ci, brûlant légèrement au cours de l'électrolyse ne risque pas de réduire le bain. Enfin, pour éviter tout risque d'oxydation, j'ai fait passer, pour certains essais, un courant d'azote à la surface du bain pendant toute la durée de l'électrolyse. A la fin de l'expérience, je coule le produit. Le plomb, liquide, se rassemble, et il est facile de le séparer du phosphate et de le peser, au centigramme près.

Au cours des électrolyses, on voit des petites flammes blanches brûler à la surface du bain. Ces flammes sont dues, d'une part, à la combustion partielle d'un peu de plomb, formé par l'électrolyse, d'autre part, à la combustion d'une petite quan-

tité de phosphore provenant de la réduction du bain, soit par le plomb, soit plus probablement par le fer cathodique.

Un abaissement de température augmente le rendement en courant. Ce résultat s'explique par le fait qu'à basse température le plomb a moins tendance à s'oxyder qu'à température élevée, et que la réduction du métaphosphate est moins importante.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids de plomb	Rendement
sans azote							
1.	3PO ³ Na, PbO	1000°	10 amp.	7 volts	30 ^m	3 gr. 6	33 ^o / _o
2.	—	800°	10 —	4 —	30 ^m	4 gr. 9	43 ^o / _o
3.	—	700°	15 —	5 —	20 ^m	4 gr. 9	43 ^o / _o
4.	—	700°	12 —	14 —	20 ^m	3 gr. 8	34 ^o / _o
5.	—	700°	10 —	7 —	30 ^m	4 gr. 3	40 ^o / _o
avec azote							
6.	—	750°	8 —	5 —	40 ^m	4 gr. 7	42 ^o / _o
7.	—	650°	20 —	7 —	10 ^m	4 gr. 7	42 ^o / _o
8.	—	700°	20 —	5 —	10 ^m	4 gr. 2	39 ^o / _o
9.	—	700°	15 —	7 —	10 ^m	4 gr. 6	41 ^o / _o
10	—	700°	10 —	12 —	30 ^m	4 gr. 6	41 ^o / _o

ANALYSE DU PLOMB OBTENU. — J'ai dosé le plomb par attaque du métal par l'acide nitrique, et calcination au rouge. Le plomb est transformé en oxyde PbO qu'il suffit de peser. Le phosphore est dosé à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, le fer à l'état d'oxyde ferrique.

J'ai trouvé :

Pb %	99,72
P %	0,18
Fe %	0,03

Le plomb obtenu contient comme impuretés un peu de phosphore et des traces de fer. Ces dernières proviennent d'une oxydation partielle de la cathode.

D. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE CUIVRE

J'ai électrolysé l'eutectique $3 \text{ PO}^3\text{Na}$, 2 CuO , fondant à 625° contenant 34 % CuO . Les électrodes sont constituées par des baguettes de charbon aggloméré. Les opérations ont lieu à la température de 700° environ. Dès le début, et pendant toute la durée de l'électrolyse, des petits éclairs blanc-verdâtres apparaissent à la surface du bain entre l'anode et la cathode. Ces éclairs sont dus à une combustion partielle du cuivre naissant. De plus, les aiguilles du voltmètre et de l'ampèremètre oscillent fortement. Ce phénomène est analogue à celui observé au cours de l'électrolyse des oxydes de nickel et de cobalt. A la fin de l'expérience, je laisse refroidir et avant que le bain ne soit complètement pris en masse, je retire la cathode. Tout autour de celle-ci je distingue des petits grains métalliques que je sépare et pèse.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids de cuivre	Rendement
1....	$3 \text{ PO}^3\text{Na}$, 2 CuO	700°	15 amp.	10 volts	40 ^m	0 gr.58	10%
2....	—	—	12 —	15 —	50 ^m	0 gr.90	15%
3....	—	—	20 —	11 —	30 ^m	0 gr.92	15%
4....	—	—	20 —	10 —	30 ^m	1 gr.	17%

Le faible rendement en courant est dû à la formation de « pyrosols » et aussi à la recombinaison partielle des produits d'électrolyse.

C'est en vue d'éviter ces 2 inconvénients que j'ai été amené à opérer à une température supérieure à 1.083° , température

de fusion du cuivre, et à faire passer, pendant toute la durée de l'électrolyse un courant d'azote à la surface du bain. Dans ces conditions, le bain est très fluide, sa résistance au passage du courant est très faible, et le cuivre formé, liquide, tombe au fond du creuset. Il suffit, à la fin de l'expérience, de couler le liquide fondu pour que le cuivre se sépare du reste du bain. De plus, le fait de faire passer un courant d'azote à la surface du bain permet d'éviter une désagrégation trop rapide des électrodes à cette température et en particulier de l'anode.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids du cuivre	Rendement
avec azote sans azote							
1.	3 PO ³ Na, 2CuO	1100°	15 amp.	20 volts	30 ^m	5 gr. 3	91 %
2.	—	—	12 —	25 —	24 ^m	5 gr. 2	89 %
3.	—	—	12 —	25 —	24 ^m	5 gr. 2	89 %
4.	—	—	18 —	30 —	20 ^m	5 gr. 4	93 %
5.	—	—	12 —	20 —	30 ^m	5 gr. 7	86,5 %
6.	—	—	10 —	30 —	20 ^m	5 gr. 6	96 %
7.	—	—	8 —	30 —	20 ^m	5 gr. 6	96 %
8.	—	—	15 —	30 —	20 ^m	5 gr. 7	98,5 %

ANALYSE DU CUIVRE OBTENU. — Le cuivre obtenu est dissous dans l'acide nitrique étendu, traité par un excès d'iodure de potassium ; il y a formation d'iodure cuivreux et d'iode libre que je titre avec une solution d'hyposulfite de sodium. Le phosphore est dosé à l'état de phosphomolybdate d'ammonium.

J'ai trouvé :

Cu % 99,3
P % 0,63

Le cuivre obtenu est légèrement phosphoreux.

E. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE STANNIQUE

L'eutectique $6\text{PO}^3\text{Na}$, SnO^2 , se présente sous la forme d'un liquide blanc-laiteux. Il fond à 545° . J'ai effectué son électrolyse à 600° . J'ai fait passer à l'intérieur du bain la quantité de courant juste nécessaire pour pouvoir réduire théoriquement tout l'oxyde stannique à l'état d'étain métallique. L'expérience terminée, je constate :

- 1° qu'il n'y a pas d'étain métallique ;
- 2° que le bain est devenu rouge-brun.

Si je retire la cathode avec précautions, et si je coule le bain, je m'aperçois que la masse brune s'est portée autour de la cathode. L'analyse de cette masse brune montre qu'il s'agit d'un composé d'étain divalent (SnO dissous dans PO^3Na). Quant à la masse incolore et transparente, son aspect, sa température de fusion et le dosage du phosphore indiquent très nettement qu'il s'agit de métaphosphate de sodium pur.

Je peux expliquer ce résultat de la façon suivante : il y a « cataphorèse » de l'oxyde stannique au pôle négatif, séparation avec PO^3Na puis réduction électrolytique à la cathode de l'oxyde stannique en oxyde stanneux brun.

Si j'agite le bain avec une baguette en quartz, de façon à le rendre bien homogène, à dissoudre l'oxyde stanneux formé et si je poursuis l'électrolyse, je constate cette fois formation d'étain métallique. Une partie du métal brûle à la surface du creuset, d'où la nécessité de faire passer un courant d'azote si l'on veut augmenter le rendement en étain. L'étain métallique tombe au fond du creuset et se sépare quand je coule le bain en fin d'expérience.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température d'électrolyse	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids d'étain	Rendement
1....	$6\text{PO}^3\text{Na}$, SnO^2	600°	15 amp.	12 volts	30^m	3 gr. 2	35%
2....	—	—	10 —	15 —	45^m	3 gr. 7	44%
3....	—	—	20 —	15 —	22^m	3 gr. 4	41%
4....	—	—	25 —	8 —	18^m	3 gr. 4	41%
5....	—	—	30 —	10 —	15^m	3 gr. 9	45%

F. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE VANADIUM V^2O_5

J'ai pensé que l'électrolyse d'un composé pentavalent pouvait présenter un certain intérêt. J'ai choisi comme composé l'anhydride vanadique. Ne possédant de ce produit que de faibles quantités, je n'ai fait que quelques expériences.

L'anhydride vanadique se dissout facilement dans les phosphates en donnant des mélanges de couleur brun-foncé. J'ai effectué l'électrolyse de tels mélanges fondant à 700° environ. J'ai utilisé des électrodes en charbon. L'opération est facile à mener. En fin d'expérience, je retire la cathode qui présente à son extrémité une grosse boule noire et je coule le produit.

Cette boule noire, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, donne un fort dégagement d'hydrogène phosphoré. Il s'agit probablement de phosphore de vanadium. Ce produit est impur ; les dosages de phosphore et de vanadium donnent des résultats tout à fait contradictoires. La formation de ce produit noir est à rapprocher des résultats obtenus par BERZELIUS (16), par « calcification au blanc du phosphate de vanadium tétravalent, en présence d'un peu de sucre ».

Le produit coulé, traité par HCl, se dissout en partie. La partie insoluble est une poudre cristalline verte, fondant à haute température (au-dessus de 1.300°). Ce produit est totalement insoluble dans l'eau et les acides dilués et concentrés.

ANALYSE QUANTITATIVE. — Pour effectuer le dosage des éléments contenus dans ce produit, je l'ai attaqué par un mélange de carbonates alcalins fondus. J'ai laissé refroidir et repris par l'eau.

Dans cette solution, j'ai dosé le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. Le vanadium est dosé de la façon suivante : je fais passer tout le vanadium à l'état pentavalent par action d'une solution de permanganate de potasse ; je réduis par le gaz sulfureux, je chasse l'excès de SO^2 par ébullition jusqu'à ce qu'un papier imprégné d'une solution d'iodure de potassium ne donne plus de coloration brune. Tout le vanadium est réduit à l'état tétravalent. Je titre alors par une solution N/10 de permanganate. Le vanadium est ramené à la valence V. Le dosage est terminé lorsque la solution vire au rose.

Résultats

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
P ² O ⁵ %	57,5	57,9
V ² O ³ %	30,1	29,9

Or, pour P²O⁵ Na V, on trouve :

P ² O ⁵ %	57,2
V ² O ³ %	30,2

Le produit obtenu est donc un pyrophosphate double de sodium et de vanadium trivalent, de formule P²O⁷ Na V.

La formation de ces 2 produits : phosphure et pyrophosphate peut s'expliquer ainsi : il y a dissolution de V²O⁵ dans PO³Na, cataphorèse de V²O⁵ autour de la cathode, réduction de V²O⁵ en V²O³, qui peut entrer en combinaison avec le métaphosphate, car c'est un oxyde basique. Il y a en plus réduction d'une petite quantité de V²O³ à l'état de vanadium puis réduction de P²O⁵ avec formation d'un peu de phosphure.

CHAPITRE II

EXAMEN THERMODYNAMIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS

Les différents résultats auxquels je suis parvenu peuvent s'expliquer d'une façon satisfaisante à l'aide de données thermochimiques.

I

CAS DE L'ELECTROLYSE DES OXYDES DE NICKEL ET DE COBALT

J'ai montré que l'oxyde de nickel dissous dans PO^3Na fondu, électrolysé, conduisait au phosphure PNi^2 .

Dans quelle mesure la réduction :



est-elle possible ?

Je vais calculer pour cela la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans l'équation ci-dessus.

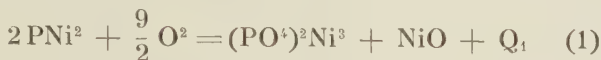
$$Q = 2 Q_{\text{PNi}^2} + Q_{\text{Na}_2\text{O}} + 5 Q_{\text{NiO}} - 2 Q_{\text{PO}^3\text{Na}}$$

Dans cette équation, je peux déterminer Q , si je connais la valeur de Q_{PNi^2} , c'est-à-dire la chaleur de formation du phosphure de nickel. Or, cette valeur est inconnue. J'ai dû la déterminer.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE FORMATION
DU PHOSPHURE DE NICKEL

Cette détermination comporte 2 mesures expérimentales :

1° *La chaleur de combustion de PNi^2 , en phosphate $(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3$ et oxyde NiO , suivant l'équation :*



$$\text{d'où : } 2\text{Q}_{\text{P}\text{Ni}^2} = \text{Q}_{(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3} + \text{Q}_{\text{NiO}} - \text{Q}_1 \quad (2)$$

La mesure de Q_1 me permettrait de calculer la chaleur de formation de PNi^2 , si je connaissais la chaleur de formation de $(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3$, mais là encore cette donnée est inconnue.

2° *La chaleur de formation du phosphate de nickel.* Je détermine ainsi cette valeur : je dissous à la température ordinaire 2 molécules d'acide phosphorique et 3 molécules d'oxyde de nickel. La chaleur de formation de $(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3$ est alors calculée à partir de l'équation :



J'en tire :

$$2\text{Q}_{\text{PO}^4\text{H}^3} + 3\text{Q}_{\text{NiO}} = \text{Q}_{(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3} + 3\text{Q}_{\text{H}^2\text{O}} - \text{Q}_2$$

$$\text{Q}_{(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3} = 2\text{Q}_{\text{PO}^4\text{H}^3} + 3\text{Q}_{\text{NiO}} - 3\text{Q}_{\text{H}^2\text{O}} + \text{Q}_2$$

valeur qui substituée dans (2) donne :

$$\begin{aligned} (3) \quad 2\text{Q}_{\text{P}\text{Ni}^2} &= 2\text{Q}_{\text{PO}^4\text{H}^3} + 3\text{Q}_{\text{NiO}} - 3\text{Q}_{\text{H}^2\text{O}} + \text{Q}_2 + \text{Q}_{\text{NiO}} - \text{Q}_1 \\ &= 2\text{Q}_{\text{PO}^4\text{H}^3} + 4\text{Q}_{\text{NiO}} - 3\text{Q}_{\text{H}^2\text{O}} + \text{Q}_2 - \text{Q}_1 \end{aligned}$$

Ces chaleurs de réaction ayant été déterminées, soit à volume, soit à pression constante, le principe de l'état initial et de l'état final est valable et permet d'écrire les équations ci-dessus.

MESURES EXPÉRIMENTALES

1° *Chaleur de combustion du phosphure de nickel.* — Cette mesure ne présentant aucun caractère particulier (c'est une simple mesure de chaleur de combustion), je ne donnerai pas ici le détail des expériences, qui paraîtra dans une Note de Laboratoire au *Bulletin de la Société Chimique de France*. Je ne donnerai que les précisions relatives à la compréhension des calculs.

J'ai fait deux expériences. La première expérience sert à mesurer la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires, la seconde la valeur de la chaleur de combustion du phosphure.

Expérience I. — Un poids connu de naphthaline est introduit dans une nacelle, elle-même située dans la bombe calorimétrique, contenant 50 cm³ d'eau distillée. Deux petits fils de fer servent à amener le courant et à provoquer la combustion du naphthalène. De l'oxygène est introduit sous pression dans la bombe. Cette dernière plonge dans un calorimètre en laiton contenant 450 cm³ d'eau ; un agitateur mécanique permet d'égaliser la température de l'eau, un thermomètre différentiel permet de lire l'élévation de température du calorimètre à 1/100^e près. L'appareil étant en place, je fais passer le courant. Le naphthalène brûle instantanément et dégage une quantité de chaleur q_1 connue, car la chaleur de combustion du naphthalène est connue. Le fil de fer, servant au passage du courant, brûle en partie. Sa combustion dégage une quantité de chaleur q_2 connue également, car je connais la chaleur de combustion du fer. Enfin, une partie de l'azote provenant de l'air contenu dans la bombe brûle et donne en présence de l'eau de l'acide azotique. Je dose cet acide par une solution de potasse N/10 ; du poids d'acide formé je déduis la quantité de chaleur q_3 déagée par la combustion de l'azote et la formation d'acide nitrique.

Voici les données numériques relatives à cet essai :

Poids de C ¹⁰ H ⁸	0,6815 gr.
Chaleur de combustion de C ¹⁰ H ⁸ : 1.231.000 cal./molécule.	
Poids de fer brûlé	0,0215 gr.
Chaleur de combustion du fer : 1.600 cal./gr.	
Poids de NO ³ H formé	0,504 gr.
Chaleur de formation de NO ³ H : 230 cal./gr.	
Élévation de température : 2°365.	

J'ai donc :

$$q_1 = \frac{1.231.000}{128} \times 0,6815 \text{ cal.}$$

(128 = poids moléculaire du naphthalène).

$$q_2 = 1.600 \times 0,0215 \text{ cal.}$$

$$q_3 = 230 \times 0,504 \text{ cal.}$$

J'écris que la quantité de chaleur déagée dans la bombe est égale à la quantité de chaleur reçue par l'ensemble calorimètre + accessoires.

Soit C la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires.

$$C \Delta t = q_1 + q_2 + q_3$$

$$C \times 2,365 = \frac{1.231.000 \times 0,6815}{128} + 1.600 \times 0,0215 + 230 \times 0,504$$

$$C = 2.832.$$

Expérience II. — Dans la 2^e expérience, j'incorpore à un poids connu de naphthalène un poids également connu de phosphure de nickel. Ceci a pour but de provoquer une combustion complète du phosphure, lequel brûlerait mal s'il n'était pas mélangé à un corps activant sa combustion. L'opération s'effectue comme précédemment.

Résultats

Poids de $C^{10}H^8$	1,244 gr.
Poids de $P Ni^2$	0,213 gr.
Poids de fer brûlé	0,020 gr.
Poids de NO^2H formé	0,504 gr.

Elévation de température : 4°400.

J'écris que la quantité de chaleur dégagée dans la bombe est égale à la quantité de chaleur reçue par le calorimètre :

$$C \Delta t = q_1 + \frac{Q_1}{149} + q_2 + q_3$$

$$2.832 \times 4,400 + \frac{1,244 \times 1.231.000}{128} + \frac{Q_1}{149} + 1.600 \times 0,020 + 230 \times 0,504$$

$Q_1 = 244.000 \text{ calories}$

La chaleur de combustion du phosphure de nickel est égale à 244.000 calories par molécule.

2° Chaleur de formation du phosphate de nickel. — J'utilise comme calorimètre un vase Dewar. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre différentiel permettant d'apprécier le 1/100^e de degré. Un agitateur en verre permet d'égaleriser la température.

J'ai effectué 2 mesures.

a) Détermination de la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires.

J'introduis dans le vase Dewar 150 cm³ d'eau. J'y ajoute 102 gr. de glace fondante. J'agite jusqu'à ce que la glace ait complètement fondu, et je note la diminution de température.

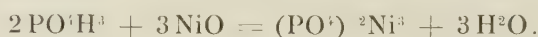
Poids de glace : 102 gr.

Diminution de température : 2°224.

J'écris que la quantité de chaleur cédée par le calorimètre est égale à la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la glace à la température du calorimètre :

$$\begin{aligned} C \times \Delta t &= p \times (t - 0^\circ) \\ C \times 2,224 &= 102 \times 17^\circ 004 \\ (17^\circ 004 &= \text{température finale du calorimètre}) \\ \text{d'où : } C &= 780. \end{aligned}$$

b) Je détermine alors la chaleur de réaction dégagée dans l'équation :



Je fais tomber, à l'aide d'une burette, un volume connu d'acide phosphorique dans le calorimètre contenant 150 cm³ d'eau.

Je fais tomber par petites pincées de l'oxyde noir de nickel, j'agite jusqu'à dissolution totale. Il y a formation de phosphate de nickel vert. La dissolution est rapide. En 5 minutes, tout l'oxyde est dissous. La température s'élève pendant toute la durée de l'expérience. Par extrapolation, j'ai l'élévation de température réelle du calorimètre.

Poids de PO^4H^3	1,166 gr.
Poids de NiO	1,500 gr.

Elévation de température : $1^\circ 188$.

Chaleur de formation de H^2O : 69.000 cal./mol.

Chaleur de formation de NiO : 57.600 cal./mol.

Chaleur de formation de PO^4H^3 : 306.000 cal.-/mol.

à la dilution : $\frac{1}{10}$ molécule.

J'écris qu'il y a équilibre thermique :

$$\begin{aligned} C \times \Delta t &= Q_2 \times \frac{p}{196} \\ 780 \times 1,188 &= Q_2 \times \frac{1,166}{196} \\ Q_2 &= 156.000 \text{ calories.} \end{aligned}$$

J'en tire la valeur de $Q_{(\text{PO}^4)_2\text{Ni}^3}$:

$$\begin{aligned} Q_{(\text{PO}^4)_2\text{Ni}^3} &= 2 Q_{\text{PO}^4\text{H}^3} + 3 Q_{\text{NiO}} - 3 Q_{\text{H}^2\text{O}} - 156.000 \\ Q_{(\text{PO}^4)_2\text{Ni}^3} &: 612.000 + 172.800 - 207.000 - 156.000 = 421.800 \end{aligned}$$

$Q_{(\text{PO}^4)_2\text{Ni}^3} = 421.800 \text{ C}$
--

La chaleur de formation de l'orthophosphate de nickel à partir de NiO et PO_4H^3 est égale à 421.800 calories.

D'après la relation (3), page 51, j'ai :

$$2Q_{\text{P}_{\text{Ni}}^2} = 2Q_{\text{PO}_4\text{H}^3} + 4Q_{\text{NiO}} - 3Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_2 - Q_1$$

$$2Q_{\text{P}_{\text{Ni}}^2} = 612.000 + 230.400 + 156.000 - 207.000 - 244.000 = 547.400$$

$Q_{\text{P}_{\text{Ni}}^2} = 276.700 \text{ calories}$

Telle est la valeur de la chaleur de formation du phosphure de nickel.

Connaissant cette valeur, je peux calculer aisément la chaleur dégagée dans la réaction suivante :



$$\text{Q} = 2Q_{\text{P}_{\text{Ni}}^2} + Q_{\text{Na}_2\text{O}} + 5Q_{\text{NiO}} - 2Q_{\text{PO}_3\text{Na}}$$

$$\text{Or : } Q_{\text{Na}_2\text{O}} = 110.800 \text{ cal.}$$

$$Q_{\text{PO}_3\text{Na}} = 288.900 \text{ cal.}$$

$$\text{Q} = 553.400 + 110.800 + 268.000 - 577.800$$

$$\text{Q} = 354.400 \text{ calories}$$

Cette valeur est positive, et la réaction est fortement exothermique. La formation du phosphure de nickel est donc tout à fait normale.

II

CAS DE L'ELECTROLYSE DES OXYDES DE CUIVRE, DE PLOMB, D'ETAIN ET DE VANADIUM

La littérature n'indique pas de phosphures bien définis pour ces métaux. Les phosphures de plomb et de cuivre connus jusqu'ici n'ont jamais pu être préparés par voie ignée. Ils sont peu stables, facilement décomposables par la chaleur. Leur chaleur de formation doit être très faible, et pour ces oxydes, la réduction :



doit être endothermique.

Les chaleurs de formation des différents oxydes sont :

$$Q_{\text{CuO}} = 57.000 \text{ c.} \quad Q_{\text{PbO}} = 53.100 \text{ c.} \quad Q_{\text{SnO}} = 76.700 \text{ c.}$$

$$Q_{\text{V}_2\text{O}_3} = 109.560 \text{ c.}$$

Je connais également la valeur de $Q_{P_2O_5}$

$$Q_{P_2O_5} = 365.200 \text{ c.}$$

Pour l'oxyde de cuivre, la réduction :



absorbe $365.200 - 175.000 = 190.200$ calories.

Pour l'oxyde de plomb, la réduction :



absorbe $365.200 - 265.500 = 102.700$ calories.

Ce sont là 2 réductions fortement endothermiques.

Pour l'oxyde stannique, la réduction :



dégage $368.500 - 365.200 = 3.300$ calories.

La réaction est à peu près équilibrée au point de vue thermo-chimique. L'odeur alliée que l'on sent au cours de l'expérience provient d'une réduction partielle de P^2O^5 (réduction plus facile avec Sn qu'avec Cu et Pb), et de la combustion du phosphore formé.

Enfin, la réduction :



absorbe $425.000 - 1.095.600 = 670.600$ calories.

Là encore, la formation du phosphore de vanadium n'est pas à prévoir tandis que la chaleur de combinaison de l'oxyde basique V^2O^3 avec P^2O^5 facilite l'obtention du pyrophosphate double de sodium et de vanadium.

QUATRIÈME PARTIE

MESURE DES POTENTIELS D'ÉLECTRODE

I. — PRINCIPE DE LA MESURE DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ENTRE LES 2 ÉLECTRODES

Lorsqu'un courant électrique parcourt un circuit dans lequel se trouve une cellule électrolytique, l'expérience montre qu'une différence de potentiel se crée entre les 2 électrodes de la cellule. Elle croît d'abord pour se fixer à une valeur déterminée lorsque des substances bien définies se dégagent sur les électrodes.

A ce moment, si on interrompt le courant, on admet qu'un courant de sens inverse parcourt le circuit sous l'influence de la différence de potentiel qui avait été créée entre les deux électrodes par les phénomènes de polarisation. Il y a là un procédé commode de mesure de la force électromotrice de polarisation des électrodes, mais on peut se demander si la mesure faite donne bien ce que l'on cherche. Il n'était pas inutile de l'établir, et c'est à résoudre cette question que s'est attaché M. VUILLERMOZ (17).

De l'étude détaillée et fort intéressante que cet électrochimiste a faite et des résultats que j'ai obtenus, il m'a été possible de conclure à la possibilité de la mesure de la différence de potentiel qui s'établit lorsqu'on électrolyse un oxyde dans un bain fondu.

L'interprétation nouvelle donnée par M. LEMARCHANDS dans un mémoire qui va paraître des phénomènes observés par

M. Vuillermoz, m'a montré que les mesures que je vais décrire représentent bien la différence de potentiel qui s'établit entre les électrodes et la solution du bain d'oxyde dans le phosphate alcalin utilisé comme dissolvant.

II. — MÉTHODES DE MESURE UTILISÉES

a) *Utilisation d'un voltmètre aperiodique à grande résistance.* — Je branche un voltmètre aperiodique à grande résistance aux 2 pôles du bain électrolytique. J'interromps le courant et je lis aussitôt la force électromotrice de polarisation. La résistance R du voltmètre étant très grande par rapport à celle du bain électrolytique, l'intensité I du courant qui parcourt le circuit est négligeable, et j'ai, d'après la formule :

$$EI = \epsilon I + RI^2$$

$$E = \epsilon$$

Pour effectuer une mesure avec précision, j'opère de la façon suivante :

Je fonds l'eutectique à électrolyser dans le four. Les électrodes sont constituées par 2 petites baguettes de charbon de 30 cm. de longueur de 0 cm. 2 de diamètre. Je fais passer pendant quelques minutes à l'intérieur du bain le courant d'électrolyse (5 amp. environ) pour bien polariser les électrodes. On sait en effet que la tension de polarisation augmente avec le temps pour atteindre un maximum. Ensuite, je coupe le courant d'électrolyse et je lis directement sur le voltmètre la valeur de la force électromotrice de polarisation. La lecture doit être rapide, surtout pour des bains fluides, de faible résistance, car la « pile » formée par les deux électrodes et le bain se dépolarise facilement. Au moment de la mesure, je note également la température. Afin d'avoir la certitude d'obtenir des résultats exacts, je fais passer à nouveau le courant d'électrolyse pendant 2 ou 3 minutes, et je mesure à nouveau au bout de ce temps la valeur du potentiel de décomposition. Si j'obtiens une valeur plus grande que la précédente, cela signifie que la polarisation des électrodes n'a pas encore atteint son maximum. J'ai considéré la valeur obtenue comme exacte lorsque, à la même température, j'ai obtenu au moins 3 fois de suite la même valeur, pour un bain de composition déterminée.

La valeur de la force électromotrice de polarisation varie nettement avec la température. L'effet Peltier existe au contact des électrodes. Ce phénomène consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur, à la surface de contact de 2 corps conducteurs, pendant le passage du courant électrique, accompagné de la production d'une force thermo-électrique. Cette quantité de chaleur est donnée par la relation :

$$Q = \frac{T}{J} \frac{de}{dt} \times 23.121 \text{ calories}$$

e étant la force électromotrice de contact. C'est pourquoi il est nécessaire de noter à chaque mesure la température et, si possible, veiller à la maintenir constante. Pour avoir une température uniforme à l'intérieur du creuset, j'agite le bain avec une baguette en quartz.

b) *Emploi de l'électromètre à quadrants.* — Une autre méthode de mesure de potentiels consiste à utiliser un électromètre à quadrants, à montage hétérostatique. Les 2 pôles de la pile de charge sont reliés à la cage et à l'aiguille et l'une des paires de quadrants est réunie à la cage. La différence de potentiel v à mesurer est établie entre les 2 paires de quadrants. J'ai alors, en négligeant le terme $\frac{v}{2}$ devant V :

$$\alpha = K V v$$

K étant une constante de l'appareil.

La déviation α est proportionnelle à la différence de potentiel à mesurer. De plus, les variations accidentelles de la différence de potentiel auxiliaire V modifient la sensibilité, sans modifier le zéro de l'appareil, puisque pour $v = 0$ on a toujours $\alpha = 0$.

Cet appareil, assez délicat à utiliser, donne d'excellents résultats, à condition de prendre les précautions suivantes :

- 1° Il faut avoir une bonne prise de terre ;
- 2° Le fil de torsion, en bronze recuit, doit être très fin, d'ailleurs la sensibilité varie en raison inverse de la largeur du fil ;
- 3° Il faut, en dehors des mesures, constamment mettre en court-circuit l'aiguille et le quadrant ;
- 4° Il ne faut jamais laisser l'aiguille en station.

La négligence de l'une quelconque de ces précautions risque d'entraîner de graves erreurs de mesure.

J'ai commencé par étalonner l'appareil. Ceci s'effectue à

l'aide d'une pile de force électromotrice bien connue, l'élément Weston, dont la force électromotrice E à t° est donnée par la formule :

$$E = 1,086 - (t - 20) \times 0,0004 \text{ volt}$$

Pour faire une mesure, j'opère de la façon suivante : l'aiguille étant amenée au potentiel voulu (135 volts) et le court-circuit étant supprimé entre les 2 paires de quadrants, je note le zéro et je branche la pile. J'observe alors une déviation D_1 , du spot dans un sens bien déterminé. J'inverse le courant et j'observe une déviation D_2 , en sens inverse. Je considère comme exacte la valeur moyenne :

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

Le fait d'observer des déviations dans les 2 sens présente l'avantage de ne pas laisser dans le fil de bronze des résidus de torsion.

Les déviations étant proportionnelles aux forces électromotrices, une déviation D' erée par une force électromotrice inconnue E , donnera, à 20° :

$$E = 1,018 \times \frac{D'}{D}$$

Pour mesurer la force électromotrice de polarisation d'un bain électrolytique, j'opère de la même façon. L'eutectique étant fondu, je fais passer le courant d'électrolyse dans le bain (5 amp.) pour bien polariser les électrodes, puis je coupe le courant et je réunis les 2 électrodes à l'électromètre. J'observe alors une déviation Δ_1 . L'intervalle de temps qui sépare la rupture du courant de la lecture définitive est de 2 minutes. Je mets les 2 quadrants en court-circuit, je fais passer à nouveau le courant dans l'électrolyte pendant 2 minutes, je coupe le courant et je réunis les deux bornes de l'électrolyte à l'électromètre, en inversant les pôles. J'ai une déviation Δ_2 , en sens inverse. J'admets pour déviation réelle :

$$\Delta = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$$

Je considère la valeur mesurée comme exacte lorsque 2 expériences consécutives donnent la même valeur, à la même température.

Il est possible, avec cet appareil, d'apprécier une différence de potentiel de 0 volt 01.

c) *Résultats obtenus.* — En me basant sur le principe rappelé p. 58, j'ai mesuré le potentiel de décomposition des oxydes suivants : NiO, CoO, CuO, PbO, SnO², SnO, V²O⁵, V²O³.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec l'électromètre (E) et le voltmètre (V) à la température T.

RÉSULTATS

	NiO	CoO	CuO	PbO	SnO ²	SnO	V ² O ⁵	V ² O ³
E. . .	1,45	1,32	0,82	1,03	1,74	1,56	1,56	2,32
V. . .	1,45	1,35	0,84	1,15	1,90	1,70	1,60	2,41
T. . .	630°	700°	700°	680°	600°	600°	700°	700°

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — J'examine ce qui se passe lorsque je fais débiter la cellule électrolytique en la mettant :

1° Dans le circuit de l'électromètre ($R = \infty$)

2° Dans le circuit du voltmètre ($R = 12.000 \omega$)

Mesure électrométrique. — Soit E la différence de potentiel en circuit ouvert, lue par l'électromètre.

Elle est formée :

a) de la somme des différences de potentiel ionique $\varepsilon_a + \varepsilon_c$

b) de la somme U_i des différences de potentiel dues aux phénomènes de transport :

$$U_i = U_{ia} + U_{ic}$$

Cette valeur est à négliger, car on sait que les coefficients de transport en solution aqueuse, lorsque la température s'élève, arrivent rapidement à être égaux. Il doit de même en être ici puisque j'opère à température très élevée.

c) du vide d'ions (18) autour des 2 électrodes fonction de la densité de courant d'électrolyse $f_c(\delta) + f_a(\delta)$. Cette différence de potentiel ne peut pas être mise en évidence ; elle disparaît en une fraction de seconde après la rupture.

Si maintenant je fais débiter la cellule sur un voltmètre, un courant d'intensité i la parcourt et crée une chute de potentiel négative, due aux résistances chimiques du bain R_b et du voltmètre R_v .

De plus, l'effet Peltier $P_a + P_c$ joue aux électrodes, je peux donc écrire :

$$V = E - i(R_b + R_v) + P_a + P_c$$

Je vois donc que :

$$V - E = (P_a + P_c) - iR$$

R désignant la somme $R_b + R_v$.

Or, l'expérience montre que cette différence est toujours positive, ce qui prouve que $P_a + P_c$ est supérieur à iR .

CALCUL DE iR . — La mesure de la différence de potentiel au voltmètre permet, en raison du circuit extérieur, de calculer la valeur de i :

$$i = \frac{E}{R}$$

Dans le cas de l'oxyde de nickel, cette valeur est égale à :

$$\frac{1,45}{12.000} = 0,00012 \text{ ampère.}$$

Si, par conséquent, la résistance du bain est de l'ordre de 10 à 100 ohms, la chute de potentiel iR due à la résistance ohmique ne sera que de 0,012 à 0,0012 volt.

Il résulte donc des mesures faites que l'effet Peltier est de l'ordre de 0,01 à 0,04 volt, au maximum, pour les oxydes de nickel, cobalt et cuivre, et de 0,13 à 0,17 volt, pour les oxydes de plomb et d'étain.

VALEURS DE L'EFFET PELTIER

<i>Oxyde</i>	<i>Effet PELTIER</i>	<i>Oxyde</i>	<i>Effet PELTIER</i>
NiO...	0,01 + 0 = 0,01	PbO...	0,12 + 0,01 = 0,13
CoO...	0,03 + 0,01 = 0,04	SnO ² ...	0,16 + 0,01 = 0,17
CuO...	0,02 + 0,01 = 0,03	SnO...	0,14 + 0,01 = 0,15

Si on cherche le pourcentage de l'énergie disparue par suite de l'effet Peltier, on trouve ainsi :

$$\text{Pour NiO : } \frac{0,01}{1,45} = 0,7\%$$

$$\text{Pour CoO : } \frac{0,04}{1,32} = 3\%$$

$$\text{Pour CuO} : \frac{0,03}{0,82} = 3,6\%$$

$$\text{Pour PbO} : \frac{0,13}{0,03} = 4,3\%$$

$$\text{Pour SnO}^2 : \frac{0,17}{1,74} = 10\%$$

$$\text{Pour SnO} : \frac{0,15}{1,56} = 10\%$$

L'effet Peltier peut ainsi absorber 10 % de l'énergie mise en jeu au cours de l'électrolyse.

CALCUL DE LA VALEUR DU POTENTIEL DE DÉCOMPOSITION D'APRÈS LA RÈGLE DE THOMSON. — La force électromotrice de polarisation, à la température t , peut se calculer à l'aide de la formule de Thomson :

$$e_t = \frac{JQ_t}{nF}$$

ou Q_t est la chaleur de formation, à t° , de l'oxyde métallique, à partir de ses produits d'électrolyse primaire.

Dans le cas d'oxydes divalents l'électrolyse primaire donne le métal et l'oxygène ; dans le cas de l'oxyde stannique, elle donne de l'oxyde stanneux et de l'oxygène ; dans le cas de l'oxyde vanadique elle donne de l'oxyde de vanadium trivalent et de l'oxygène.

Je vais donner, à titre d'exemple, le calcul complet de e_t , à partir de la formule de Thomson, pour l'oxyde de nickel à la température de 630° :

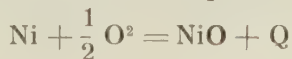
$$e_{\text{NiO}}^t = \frac{JQ_{\text{NiO}}}{nF}$$

Q_{NiO} étant la chaleur de formation de l'oxyde de nickel, à partir de ses éléments, calculée en calories par molécule, à la température de 630° .

Q_{NiO} se calcule à partir de la formule de KIRSCHOFF :

$$\frac{dQ_{\text{NiO}}^t}{dt} = \sum C_i - \sum C_f$$

$\sum C_i$ est la somme des chaleurs spécifiques des corps initiaux, $\sum C_f$ celles des corps finaux dans l'équation :



j'ai donc :

$$\frac{dQ}{dt} = C_{\text{Ni}} + \frac{1}{2} C_{\text{O}_2} - C_{\text{NiO}}$$

On connaît, ici, les variations des chaleurs spécifiques des oxydes et des métaux avec la température, de sorte qu'il est possible d'intégrer l'équation différentielle ci-dessus.

$C_{Ni} = 7,62$ (valeur constante dans l'intervalle 400 — 1200^d centigrades (I.C.T., t. v. p. 93).

$C_{O_2} = 6,5 + 0,001 T$ (I.C.T.).

$C_{NiO} = 11,81$ à 600°.

$Q_O = 57.825$ calories

d'où :

$$Q_{630^\circ} = \int_0^{630^\circ} C_{Ni} dT + \frac{1}{2} \int_0^{630^\circ} C_{O_2} dT - \int_0^{630^\circ} C_{NiO} dT + 57.825$$

ce qui donne, tous calculs effectués :

$Q_{630^\circ} = 56.346$ calories

Je tire de là la valeur du potentiel de décomposition de l'oxyde à 630° :

$$e_{NiO} = \frac{4.185 \times 56.346}{2 \times 96.500} = 1,222 \text{ volt.}$$

Tel est le résultat que l'on obtient à partir de la loi de Thomson.

J'ai effectué le même calcul pour les différents oxydes dont j'ai étudié l'électrolyse. Le tableau suivant indique toutes les données nécessaires pour le calcul, ainsi que le résultat obtenu.

Oxyde	Chaleur spécifique moléculaire du métal	Chaleur spécifique moléculaire de l'oxyde	Q_O calories	T degrés	Q_t calories	e volts
CoO.	$5,85 + 1,5 \times 10^{-3} t$	8,25	52.179	680°	51.007	1,27
CuO.	$6,1 + 4,5 \times 10^{-3} t$	11,13	34.886	1100°	36.816	0,72
PbO.	$6,26 + 2,5 \times 10^{-3} t$	11,35	50.569	700°	52.479	1,73
SnO ²	13,288	25,92	69.773	1000°	86.101	1,86

Il est possible de comparer ces valeurs à celles obtenues en faisant la somme des potentiels ioniques du métal considéré et de l'oxygène.

Les potentiels ioniques donnés par R. Lorenz, à la température ordinaire, sont approximativement les suivantes :

$$\begin{aligned} e_{O--} &= -1 \text{ v. } 31 \\ e_{Ni++} &= -0 \text{ v. } 03 \\ e_{Co++} &= -0 \text{ v. } 037 \\ e_{Cu++} &= -0 \text{ v. } 58 \\ e_{Pb++} &= -0 \text{ v. } 1 \end{aligned}$$

Ceci me donne les différences de potentiel nécessaires pour l'électrolyse des oxydes.

$$\begin{aligned} e_{NiO} &= 1,31 - 0,03 = 1 \text{ v. } 28 \\ e_{CoO} &= 1,31 - 0,037 = 1 \text{ v. } 27 \\ e_{CuO} &= 1,31 - 0,58 = 0 \text{ v. } 73 \\ e_{PbO} &= 1,31 - 0,1 = 1 \text{ v. } 21 \end{aligned}$$

Par suite, d'après la règle de GIBBS-HELMHOLTZ, le terme $T \frac{de}{dT}$ vaudrait :

$$\begin{aligned} \text{pour NiO} & \dots\dots\dots 1,28 - 1,22 = + 0,06 \text{ v.} \\ \text{pour CoO} & \dots\dots\dots 1,24 - 1,27 = - 0,03 \text{ v.} \\ \text{pour CuO} & \dots\dots\dots 0,73 - 0,72 = + 0,01 \text{ v.} \\ \text{pour PbO} & \dots\dots\dots 1,21 - 1,13 = + 0,08 \text{ v.} \end{aligned}$$

La valeur du potentiel d'ionisation du cobalt n'est pas donnée avec la même précision que celle des autres métaux : les valeurs indiquées par Lorenz pour Co sont assez divergentes. J'en ai pris la moyenne.

Si je compare ces résultats à ceux obtenus p. 62, je constate qu'ils sont du même ordre de grandeur.

Il y a une correspondance très nette entre les valeurs de l'effet Peltier obtenues expérimentalement et celles calculées en partant des valeurs obtenues d'après la règle de Thomson et des valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES OXYDES DANS LA SOLUTION SUR LE POTENTIEL D'ÉLECTROLYSE. — Je n'ai pas tenu compte dans mes calculs de la concentration du métal dans le bain de phosphate, mais cela ne peut pas faire varier mes conclusions.

En effet, pour reprendre l'exemple de l'oxyde de nickel, le calcul du potentiel d'électrolyse a été fait en supposant la concentration du nickel égale à celle de $\frac{Ni}{NiO}$, alors qu'elle est

$$\text{en réalité } \frac{3 Ni}{4PO^3Na, 3 NiO} \text{ soit } \frac{176,4}{632,4} = 27,8 \text{ } \%. \quad 5.$$

La concentration du nickel dans l'oxyde est égale à $\frac{\text{Ni}}{\text{NiO}}$ c'est-à-dire 78,6 %.

Je peux donc écrire, d'après la relation de Nernst :

$$1,24 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \log. \frac{1}{27,8}$$

$$x = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \log. \frac{1}{78,6} \quad T = 903^{\circ}\text{K}$$

d'où :

$$\varepsilon = 1,22 - x = \frac{RT}{2F} \log. \frac{78,6}{27,8} = 0,0404 \text{ volt.}$$

valeur relativement faible devant le potentiel mesuré, et modifiant peu l'ordre de grandeur des différences calculées ci-dessus.

ELECTROLYSE D'UN PHOSPHATE. — Je me suis demandé ce qui peut se produire en faisant une mesure de potentiel sur un composé de transition, c'est-à-dire sur un sel double de sodium et de métal.

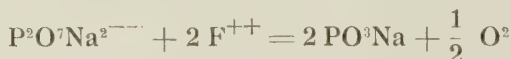
J'ai opéré sur le composé de transition $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{Ni}$, pyrophosphate double de sodium et de nickel, à la température de $t = 750^{\circ}$. J'ai trouvé :

$$e = 1,6 \text{ volt}$$

Je vais essayer d'interpréter cette valeur :

L'électrolyse primaire du composé $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{Ni}$ doit donner du nickel à la cathode, des ions $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^{2-}$ à l'anode.

Ces ions se déchargent suivant la relation :



Or, la chaleur de formation de l'ion $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^{2-}$ à partir de ses éléments est connue et égale à 658.000 cal. par molécule-gramme. A partir des produits d'électrolyse, elle sera égale à :

$$Q = 658.000 - 577.800 = 80.200$$

d'où :

$$e = \frac{4,185 \times 80.200}{2 \times 96.500} = 1 \text{ v. } 715$$

$$ete_{\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{Ni}} = 1.715 + 0,03^{(1)} = 1 \text{ v. } 685$$

(1) Potentiel d'électrode du nickel en solution rapportée à l'électrode absolue. Voir *Traité pratique d'électrochimie* de R. LORENZ (Tableaux de la fin du traité).

La valeur 0,03 volt donnée par R. Lorenz est sujette à caution pour diverses raisons :

1° Incertitude de la valeur des potentiels absolus.

2° Elle se rapporte à l'électrode de nickel plongeant dans une solution normale d'ions Ni^{++} , tandis que j'opère en bain fondu. Aussi, je ne donne la valeur de 1,685 que sous toutes réserves. La différence avec le chiffre expérimental est voisine d' $1/10^6$ de volt alors que les deux valeurs devraient être égales.

Ces valeurs sont nettement supérieures à la tension d'électrolyse de l'oxyde (1,45 volt) et j'en conclus que le composé de transition se dissocie bien en ions Ni^{++} et $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^{2-}$.

CINQUIÈME PARTIE

ELECTROLYSE DE LA MONAZITE

CHAPITRE PREMIER

ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE CÉRIUM ET DU PHOSPHATE DE THORIUM

Le cérium et le thorium étant les 2 principaux éléments de la monazite, j'ai commencé par étudier séparément, d'une part l'électrolyse de l'oxyde de cérium Ce^2O^3 , d'autre part celle de l'orthophosphate de thorium.

A. — ELECTROLYSE DE L'OXYDE DE CERIUM

Je n'ai pas étudié l'analyse thermique des mélanges $\text{PO}^3\text{Na}-\text{CeO}^2$ ou $\text{PO}^3\text{Na}-\text{Ce}^2\text{O}^3$. Ouvrard a déjà étudié la dissolution de CeO^2 dans le métaphosphate de sodium fondu et a montré qu'il y avait formation de phosphate de cérium trivalent PO^4Ce . D'autre part, je n'avais à ma disposition qu'une quantité limitée de Ce^2O^3 et je n'aurais pas pu avec elle déterminer les diagrammes de fusibilité analogues à ceux des oxydes moins chers.

Je me suis contenté de réaliser une concentration assez faible en Ce^2O^3 pour que je ne risque pas de former un phosphate céreux, mais suffisante cependant pour effectuer une électrolyse d'une durée de 1/2 heure, sous 10 volts et 12 ampères.

res, et recueillir plusieurs grammes de produits cathodiques. J'ai formé un bain contenant 25 gr. d'oxyde cérique dissous dans 75 gr. de métaphosphate. Ce mélange correspond à 1 molécule de Ce^2O^3 pour 9,6 de PO^3Na . Ce bain fond à température relativement peu élevée (moins de 800°), ce qui prouve que j'avais bien réalisé, sinon l'eutectique lui-même, du moins un mélange qui s'en rapprochait certainement.

ELECTROLYSE. — J'ai utilisé des électrodes en carbone amorphe. Pendant toute la durée de l'électrolyse, on voit, à la surface du bain, des éclairs très brillants. Au bout d'1/2 heure, je coupe le courant, je laisse refroidir, et quand le bain est devenu suffisamment visqueux, je retire lentement la cathode, à laquelle adhère une grosse boule ronde.

À l'intérieur de cette boule, je distingue un certain nombre de petits grains de couleur jaune-rouge qui absorbent rapidement l'humidité de l'air avec dégagement d'hydrogène phosphoré, facilement reconnaissable à son odeur. Il s'agit certainement de phosphure de cérium, facilement décomposable par l'eau. D'ailleurs, si l'on jette ces grains dans l'eau, la réaction est très vive et même explosive.

Il était intéressant, pour avoir une certitude absolue sur la nature du produit formé, d'en faire l'analyse quantitative. Pour cela, j'ai été obligé d'obtenir des quantités plus importantes de produit. Or, l'électrolyse effectuée dans les conditions que je viens de décrire ne donne environ qu'un gramme de produit par expérience. Tout le reste est transformé en oxyde ou en phosphate de cérium par combustion à la surface du bain, comme l'indique la production continue de flammes.

C'est pour cette raison que j'ai pensé, d'une part à faire passer à la surface du bain un courant d'azote, pendant toute la durée de l'expérience, et d'autre part à utiliser une cathode en fer creuse, refroidie intérieurement par un courant d'eau. Dans ces conditions, les produits d'électrolyse sont maintenus à la cathode et n'ont pas tendance à se déplacer à l'intérieur du bain.

J'ai pu ainsi obtenir des poids de phosphure pouvant aller jusqu'à 8 gr. par électrolyse.

Pour séparer le phosphure du reste du bain électrolytique, j'ai désagréé ce corps dans un mortier avec de l'acétone. Les grains de phosphure sont séparés avec une pincée en laiton et déposés dans un pèse-filtre contenant de l'acétone.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids du produit
1 ..	25 gr. Ce ² O ³ + 75 gr. PO ³ Na	800°	12 amp.	10 volts	34 ^m	8 gr. 3
2 ..	—	—	10 —	8 —	—	6 gr. 4
3 ..	—	—	12 —	10 —	—	8 gr. 1
4 ..	—	—	8 —	12 —	—	5 gr.
5 ..	—	—	12 —	10 —	—	7 gr. 6

ANALYSE DU PHOSPHURE DE CÉRIUM. — Le phosphure de cérium n'étant pas connu jusqu'à maintenant, j'ai déterminé sa composition. L'action de l'eau donnant de l'hydrogène phosphoré, je me suis basé sur cette réaction pour doser le phosphore dans le phosphure de cérium.

Le procédé que je vais décrire a été mis au point avec le phosphure de calcium, et a donné d'excellents résultats.

Un poids P de phosphure est placé dans un Bécher de 200 cm³ contenant de l'acétone. Je fais couler goutte à goutte dans le Bécher une solution $\frac{N}{10}$ de permanganate de potassium acidulée par SO⁴H², le tube d'arrivée du permanganate plongeant jusqu'au fond du récipient. J'agite, il y a décoloration et oxydation du phosphure en phosphate (PO⁴)²Ce³.

La réaction est la suivante :



En ajoutant du permanganate jusqu'à coloration rose, la quantité ajoutée indique la quantité de phosphure d'hydrogène dégagé, et par suite la quantité de phosphore contenue dans le phosphure de cérium.

J'ai trouvé :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
P %.....	7,1 %	7,0 %

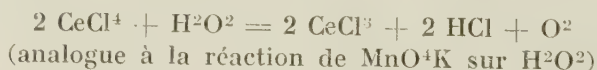
DOSAGE DU CÉRIUM. — J'ai dosé le cérium volumétriquement de la façon suivante : je décompose le phosphure de cérium par 200 cm³ d'eau distillée. Il y a formation d'hydrogène phosphoré qui se dégage, et d'un précipité blanc d'hydroxyde cérique. Je filtre l'hydroxyde cérique, et je le dissous dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique étendu. Je fais bouillir, et j'ajoute, par petites portions, 10 gr. de persulfate d'ammoniaque, qui oxyde le chlorure cérique en chlorure cérique jaune. L'excès de persulfate est décomposé par ébullition au bout d'1/4 d'heure.

Il reste à doser le chlorure cérique. Le procédé le plus rapide consiste à l'additionner d'un excès d'iodeure de potassium. Ce dernier est oxydé, il y a mise en liberté d'iode que l'on dose par l'hyposulfite. L'inconvénient de cette méthode est que le néodyme et le praséodyme, qui sont des impuretés courantes des sels de cérium, libèrent l'iode de la même façon.

Cette façon de faire est donc inutilisable. Il faut employer une méthode qui ne dose que le cérium, à l'exclusion des autres métaux rares. J'ai adopté le processus suivant :

J'ajoute à la solution de sel cérique 3 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis 100 cm³ d'eau oxygénée à $\frac{N}{100}$.

La réaction est la suivante :



L'excès d'eau oxygénée est titré par MnO^4K , de la manière habituelle.

J'ai trouvé :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Ce %	94,4	94,1
Or, pour P _{Ce} on trouve :		
P %		6,9
Ce %		93,1

Le produit obtenu est bien du phosphure de cérium de formule P_{Ce}.

ETUDE DES TENSIONS D'ÉLECTROLYSE. — J'ai mesuré la valeur du potentiel de décomposition de l'oxyde de cérium avec l'électromètre à quadrants, qui donne des résultats précis.

J'ai fait des mesures de cette tension à diverses températures,

J'ai trouvé :

$$e_{800^{\circ}} = 4,35 \pm 0,02 \text{ volts}$$

$$e_{900^{\circ}} = 4,43 \pm 0,02 \text{ volts}$$

$$e_{1000^{\circ}} = 4,50 \pm 0,02 \text{ volts.}$$

Ces mesures m'ont permis de tirer des conclusions intéressantes (*voir plus loin*).

B. — ELECTROLYSE DU PHOSPHATE DE THORIUM

Je n'ai pas pu me procurer de thorine par contre je dois à l'amabilité de la Société des Terres Rares d'avoir pu réaliser l'électrolyse de l'orthophosphate de thorium pur. Ce corps fond à plus de 1.300° ; j'ai dû l'additionner de métaphosphate de sodium pour obtenir des bains fondant à température plus basse et j'ai réussi à constituer un mélange contenant 25 % $(\text{PO}^+)^4\text{Th}^3$ fondant à 800° . Ce mélange correspond à 1 molécule de $(\text{PO}^+)^4\text{Th}^3$ dissoute dans 30 molécules de PO^3Na . J'ai donc effectué l'électrolyse d'un tel mélange avec des électrodes en charbon. Sous 10 volts et 20 ampères, l'opération peut se poursuivre normalement pendant 1 heure.

Afin d'éviter les risques d'oxydation des produits cathodiques, j'ai fait passer un courant d'azote à la surface du bain. Au bout d'une heure, je retire la cathode et j'examine les produits formés. J'observe, à l'intérieur du bain, et en particulier autour de la cathode des petites particules grises que je sépare en dissolvant le bain dans l'eau légèrement chlorhydrique.

ANALYSE DU PRODUIT OBTENU. — Je dissous 0 gr. 5 de produit dans l'acide nitrique étendu, je neutralise avec du carbonate de sodium et j'ajoute 50 cm^3 d'eau oxygénée à 10 %. Je chauffe au bain-marie à 60° pendant 1 heure. Il se forme un précipité gélatineux et transparent d'hydroperoxyde de thorium. Je lave à l'eau distillée ce précipité, évaporé à siccité et calciné au four électrique à 800° . J'ai ainsi un poids p de ThO^2 :

$$\text{Th } \% = p \frac{232}{254}$$

J'ai trouvé :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
P %	15,33	15,41
Th %	85,2	85,2

Pour P^4Th^3 , je trouve :

P %	15,1
Th %	84,9

Le produit obtenu est donc du phosphure de thorium P^4Th^3 .

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température moyenne	Intensité moyenne	Différence de potentiel moyenne	Durée	Poids de phosphure
1 ..	25 gr. ThO^2 + 75 gr. PO^3Na	800°	20 amp.	10 volts	1 h.	12 gr.
2 ..	—	800°	20 —	8 —	—	7 gr. 6
3 ..	—	850°	10 —	12 —	—	4 gr. 3
4 ..	—	800°	15 —	12 —	—	10 gr. 1
5 ..	—	850°	20 —	8 —	—	9 gr. 2

MESURE DES TENSIONS D'ÉLECTROLYSE. — Comme dans le cas de l'oxyde de cérium, j'ai mesuré le potentiel d'électrolyse du phosphate de thorium, à différentes températures, au moyen de l'électromètre à quadrants.

J'ai trouvé :

$$e_{800^\circ} = 4,01 \pm 0,02 \text{ v.}$$

$$e_{900^\circ} = 4,04 \pm 0,02 \text{ v.}$$

$$e_{950^\circ} = 4,08 \pm 0,02 \text{ v.}$$

Le chapitre qui suit montre l'importance de ces mesures.

CHAPITRE II

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS DANS L'ÉLECTROLYSE DE L'OXYDE DE CERIUM ET DU PHOSPHATE DE THORIUM

La détermination de la tension d'électrolyse, tant pour l'oxyde de cérium que pour le phosphate de thorium me permet une analyse intéressante des phénomènes d'électrolyse observés. Au système condensé formé par le bain électrolytique, je peux appliquer le théorème de Nernst pour calculer, au moyen des 2 équations classiques :

$$U = U_0 + \beta T^2 + \frac{\gamma}{2} T^3 \quad (1)$$

$$E = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \quad (2)$$

la valeur de l'effet thermique U et de l'énergie E en fonction de l'effet thermique au zéro absolu U_0 et des coefficients thermiques β et γ .

I. CAS DE L'ÉLECTROLYSE DE L'OXYDE DE CÉRIUM Ce^2O^3

J'ai déterminé les valeurs de e (potentiel électrolytique du cérium) pour les températures absolues suivantes : 1.073°K , 1.173°K , 1.273°K .

J'ai trouvé :

$$e_{1073^\circ\text{K}} = 4,35 \text{ v.}$$

$$e_{1173^\circ\text{K}} = 4,43 \text{ v.}$$

$$e_{1273^\circ\text{K}} = 4,50 \text{ v.}$$

La dernière équation de Nernst, dans ces conditions, s'écrit :

$$4,35 \times 6 \times 96.500 = U_0 - \overline{1073}^2 \times \beta - \overline{1073}^3 \times \frac{\gamma}{2}$$

$$4,43 \times 6 \times 96.500 = U_0 - \overline{1173}^2 \times \beta - \overline{1173}^3 \times \frac{\gamma}{2}$$

$$4,50 \times 6 \times 96.500 = U_0 - \overline{1273}^2 \times \beta - \overline{1273}^3 \times \frac{\gamma}{2}$$

Ce système est un système de 3 équations à 3 inconnues ; je peux, par suite, déterminer la valeur de U_0 , ainsi que celle des coefficients thermiques β et γ .

La résolution de ce système, assez délicate à mener, donne les résultats suivants :

$$U_0 = 2.091.500 \text{ joules}$$

$$\beta = - 0,661$$

$$\frac{\gamma}{2} = 2,703 \quad 10^{-4}$$

Je peux ensuite calculer la valeur de $U_{290^\circ\text{K}}$, à partir de l'équation (1) et je trouve :

$$U_{290^\circ\text{K}} = 2.043.500 \text{ joules} \quad \text{soit } 488,3 \text{ G. C.}$$

Je trouve de même : $E_{290^\circ\text{K}} = 511,4 \text{ G. C.}$

La valeur de U ne figure pas sur les Tables Critiques Internationales. Elle est supérieure à la chaleur de formation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (457 G.C.). Si on place cette valeur sur la courbe tracée pour les éléments du même groupe de la classification périodique : B, Al, Sc, Y, La, courbe indiquant la chaleur de formation de l'oxyde en fonction du nombre atomique, on constate que le cérium se trouve au-dessus de la courbe tandis que le néodyme et le praséodyme sont situés au-dessous, le lanthane étant situé sur la courbe. Le cérium est donc le plus réducteur de ces substances.

La différence $E-U$, à la température de 17° centigrades (soit 290 degrés Kelvin) est égale à 23,1 G.C. Si je la rapporte à la moyenne :

$$\frac{511,4 + 488,3}{2}$$

c'est-à-dire 500 G.C., je vois que l'effet Peltier compte pour 5 % de l'énergie totale. Cette valeur se rapproche plus de celles que j'ai déterminées expérimentalement pour les oxydes de nickel, cobalt, cuivre et étain (voir page 62) que des valeurs calculées à partir de l'équation de Thomson (voir page 64).

La différence $E-U$ étant positive, l'effet Peltier absorbe 5 % de l'énergie de l'électrolyse.

II. CAS DE L'ÉLECTROLYSE DU PHOSPHATE DE THORIUM $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$

J'applique, comme dans le cas de l'oxyde de cérium, le théorème de Nernst à l'électrolyse du phosphate de thorium. Les mesures des potentiels de dépôt du thorium m'ont fourni les résultats suivants :

$$e_{1073^\circ\text{K}} = 4,01 \text{ v.}$$

$$e_{1173^\circ\text{K}} = 4,04 \text{ v.}$$

$$e_{1273^\circ\text{K}} = 4,08 \text{ v.}$$

La 2^e équation de Nernst me permet d'écrire, au moyen des 3 résultats ci-dessus :

$$4,01 \times 12 \times 96\,500 = U_0 - \beta \overline{1073}^2 - \frac{\gamma}{2} \overline{1073}^3$$

$$4,04 \times 12 \times 96\,500 = U_0 - \beta \overline{1173}^2 - \frac{\gamma}{2} \overline{1173}^3$$

$$4,08 \times 12 \times 96\,500 = U_0 - \beta \overline{1223}^2 - \frac{\gamma}{2} \overline{1223}^3$$

Ce système me permet de calculer U_0 , β , et $\frac{\gamma}{2}$.

Voici les résultats du calcul :

$$U_0 = 6.864.200 \text{ joules, soit } 1.640 \text{ G. C.}$$

$$\beta = 5,578$$

$$\frac{\gamma}{2} = - 3,401 \times 10^{-3}$$

J'en déduis la valeur de $U_{290^\circ\text{K}}$

$$U_{290^\circ\text{K}} = 7.250.360 \text{ joules, soit } 1.732 \text{ G. C.}$$

ainsi que celle de $E_{290^\circ\text{K}}$, à l'aide de la 1^{re} équation de Nernst

$$E_{290^\circ\text{K}} = 6.478.040 \text{ joules, soit } 1.640 \text{ G. C.}$$

Les résultats obtenus me permettent de déterminer la chaleur de formation de l'orthophosphate de thorium à partir de P^2O^5 et de ThO^2 .

$$Q_{\text{P}^2\text{O}^5} = 365,8 \text{ G. C.}$$

$$Q_{\text{ThO}^2} = 292,6 \text{ G. C.}$$

La réaction



me permet de déterminer Q, à 17° centigrades :

$$Q_{17^\circ} = Q_{(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3} - (2 Q_{\text{P}^2\text{O}^5} + 3 Q_{\text{ThO}^2})$$

$$Q_{17^\circ} = 1732 - (2 \times 365,8 + 3 \times 292,6) = 123,4 \text{ G. C.}$$

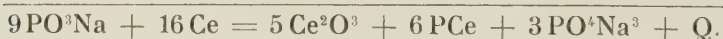
Les résultats du calcul montrent bien que les chiffres mesurés pour E correspondent à l'électrolyse du phosphate de thorium, et non à ceux que donnerait l'électrolyse de ThO^2 dissous dans le métaphosphate de sodium.

L'effet Peltier correspond à $1.640 - 1.732 = -92$ G.C.

Sa valeur est négative, autrement dit l'électrolyse du sel conduit à un effet Peltier exothermique, puisque l'énergie nécessaire à l'électrolyse est inférieure à la chaleur de formation du phosphate. Le sel ne se conduit pas comme les oxydes dont l'électrolyse produit une consommation supplémentaire d'énergie. Si l'on obtient finalement le phosphore, il apparaît que l'électrolyse du sel serait plus avantageuse que celle de l'oxyde.

EXAMEN DE LA POSSIBILITÉ DE LA RÉDUCTION
DU MÉTAPHOSPHATE DE SODIUM PAR LE CÉRIUM ET LE THORIUM
POUR LA FORMATION DE PHOSPHURE

Cas du cérium. — Je peux admettre la réaction de réduction suivante :



Les chaleurs de formation permettant le calcul de Q sont :

$$\text{Q}_{\text{PO}^3\text{Na}} = 288.900 \text{ calories}$$

$$\text{Q}_{\text{PO}^4\text{Na}^3} = 471.200 \text{ calories}$$

$$\text{Q}_{\text{Ce}^2\text{O}^3} = 487.300 \text{ calories}$$

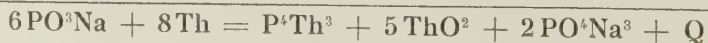
Ceci donne pour Q :

$$\text{Q} = 5\text{Q}_{\text{Ce}^2\text{O}^3} + 3\text{Q}_{\text{PO}^4\text{Na}^3} + 6\text{Q}_{\text{PCe}} - 9\text{Q}_{\text{PO}^3\text{Na}}$$

$$\text{Q} = 1.250.000 + 6\text{Q}_{\text{PCe}} \text{ calories.}$$

Comme le phosphore de cérium a certainement une chaleur de formation positive, il en résulte que la réduction du P^2O^5 par le cérium est évidente.

Cas du thorium. — La réaction de réduction peut s'exprimer ainsi :



La chaleur de formation de ThO_2 est connue égale à 296.200 calories.

J'en déduis :

$$Q = Q_{\text{P}^4\text{Th}^3} + 5 Q_{\text{ThO}_2} + 2 Q_{\text{PO}_3\text{Na}^3} - 6 Q_{\text{PO}_3\text{Na}}$$
$$Q = Q_{\text{P}^4\text{Th}^3} + 2.423.400 - 1.733.400 = Q_{\text{P}^4\text{Th}^3} + 690.000$$

et comme la chaleur de formation de P^4Th^3 est certainement positive, la chaleur de réduction Q est certainement positive, ce qui affirme la possibilité de la réduction.

CHAPITRE III

ELECTROLYSE DE LA MONAZITE

La monazite est constituée par un mélange d'orthophosphates de thorium et de terres rares. Elle contient, en outre, une petite quantité de silice.

Je me suis proposé comme but de séparer les différents constituants, ou, tout au moins, les deux principaux : le cérium et le thorium.

Pour cela, je vais m'appuyer sur les données physico-chimiques connues, en particulier sur l'équation de Van t'Hoff.

Bien que classique, je rappelle l'emploi de cette formule :

Lorsqu'on électrolyse un mélange contenant des sels de divers métaux dont le potentiel électrolytique normal est connu, il est très facile de déterminer l'ordre dans lequel les métaux se déposeront : c'est celui des potentiels électrolytiques croissants. Ainsi, les potentiels électrolytiques normaux du lanthane, du thorium, du cérium étant respectivement $2^{\text{v}},85$, $2^{\text{v}},38$, $3^{\text{v}},2$, l'électrolyse d'un mélange de ces 3 sels, à concentration normale, séparera successivement dans le temps, le thorium, le lanthane, le cérium.

De plus, la séparation du lanthane et du cérium dans une solution où ils sont à la concentration normale s'effectuera par un dépôt préalable de lanthane. Au fur et à mesure que cette électrolyse se produit, la concentration du lanthane décroît dans la solution. Théoriquement, le cérium se déposera lorsque la tension d'électrolyse du lanthane aura atteint celle correspondant au potentiel électrolytique normal du cérium, soit $3^{\text{v}},2$.

J'aurai donc, pour une solution normale d'un sel de lanthane trivalent :

$$E_{\text{La}^{\text{N}}} = 2,85 = \frac{RT}{3F} \left(\log. \frac{C_{\text{La}}}{C_{\text{NLa}^{+++}}} + \log. \frac{C_{\text{La}^{+++}}}{C_{\text{La}}} \right) \quad (1)$$

$C_{\text{La}^{+++}}$ étant égal à l'unité.

Quand la tension d'électrolyse du lanthane atteint celle du potentiel normal du cérium, j'ai :

$$E_{\text{Ce}^{\text{La}}} = 3,2 = \frac{RT}{3F} \left(\log. \frac{C_{\text{La}}}{C_{\text{La}^{+++}}} + \log. \frac{C_{\text{La}^{+++}}}{C_{\text{La}}} \right) \quad (2)$$

En soustrayant la première équation de la seconde, il reste :

$$3,2 - 2,85 = \frac{RT}{3F} \left(\log. \frac{C_{\text{La}}}{C_{\text{La}^{+++}}} - \log. \frac{C_{\text{La}}}{C_{\text{NLa}^{+++}}} \right)$$

$$0,35 = \frac{0,058}{3} \log. \frac{C_{\text{NLa}^{+++}}}{C_{\text{La}^{+++}}} \text{ à la température de } 17^{\circ}.$$

Je tire de là :

$$K_{\text{La}}^{\text{Ce}} = \log. \frac{C_{\text{NLa}^{+++}}}{C_{\text{La}^{+++}}} = \frac{0,35 \times 3}{0,058} = 18$$

$$\text{et } C_{\text{La}^{+++}} = \frac{C_{\text{NLa}^{+++}}}{10^{18}}$$

Au moment où le cérium se dépose, la concentration en lanthane dans la solution sera pratiquement nulle.

Le même calcul donne pour les divers éléments les chiffres suivants :

$$\begin{array}{lll} e_{\text{Th}} = 2 \text{ v. } 38 & 2_{\text{Pr}} = 2 \text{ v. } 53 & e_{\text{Nd}} = 2 \text{ v. } 73 \\ e_{\text{La}} = 2 \text{ v. } 85 & e_{\text{Ce}} = 3 \text{ v. } 2 & \end{array}$$

Pour la séparation du thorium et du praséodyme, je peux écrire :

$$K_{\text{Th}}^{\text{Pr}} = \frac{0,15 \times 4}{0,058} = 10,3$$

De même je peux écrire :

$$\begin{array}{l} K_{\text{Pr}}^{\text{Nd}} = \frac{0,20 \times 3}{0,058} = 10,3 \\ K_{\text{Nd}}^{\text{La}} = \frac{0,12 \times 3}{0,058} = 6,2 \\ K_{\text{La}}^{\text{Ce}} = \frac{0,35 \times 3}{0,058} = 18 \end{array}$$

Ainsi, en théorie, on doit s'attendre :

1° A une séparation complète du thorium des métaux rares autres que le cérium.

2° A une séparation difficile du néodyme et du lanthane.

3° A une séparation complète du cérium.

COMPOSITION DE LA MONAZITE

La monazite que j'ai utilisée, en provenance du Brésil, possède la composition suivante :

Résidu inattaqué.....	{ lourd	2,48 0/0
	{ léger	1,05 0/0
Total		3,53 0/0
Oxydes totaux		69,25 %
ThO ²		9,70 %

Ne connaissant pas la proportion de Ce^2O^3 , je me suis proposé de la déterminer et, par suite, j'ai dû séparer du cérium le thorium et des autres métaux rares. J'en ai profité pour doser le thorium. J'ai opéré comme suit : dans un creuset, je mélange 0 gr. 5 de monazite, 0 gr. 5 de fluorure de sodium et 10 gr. de bisulfite de potassium. Je chauffe jusqu'à fusion. Après cessation de dégagement gazeux, je chauffe au rouge sombre pendant 10 minutes. Je laisse refroidir et je traite par l'eau légèrement chlorhydrique. Je filtre, fais bouillir le résidu étendu d'eau et filtre à nouveau. Après neutralisation du filtrat par l'ammoniaque, je chauffe à ébullition et j'ajoute 5 gr. d'oxalate d'ammonium solide. Cette opération a pour but de précipiter les oxalates des terres rares. Je laisse reposer une nuit, je lave le précipité avec de l'eau légèrement nitrique, puis avec l'acide nitrique concentré. J'évapore à sec. J'observe alors un vif dégagement gazeux dû à la décomposition de l'acide oxalique. Quand le dégagement a cessé, je chauffe l'acide nitrique libre et j'évapore en partie. Je précipite alors le thorium par l'eau oxygénée. Je neutralise la solution des nitrates par l'ammoniaque et j'ajoute 30 cm³ d'une solution d'eau oxygénée à 5 %. Je filtre, lave, calcine et pèse à l'état de ThO².

J'ai trouvé : $ThO^2 \text{ \%} = 9,55$.

Le cérium et les autres métaux rares ne précipitent pas par l'eau oxygénée. J'évapore le filtrat à siccité, ajoute de l'acide chlorhydrique, et évapore à nouveau.

Je reprends par l'eau. J'ai ainsi une solution de chlorure de terres rares. Je dose le cérium comme je l'ai relaté précédemment par action du persulfate d'ammonium et décomposition du sel cérique par l'eau oxygénée. Je ne dose ainsi que le cérium.

J'ai trouvé : $\text{Ce}^2\text{O}^3 \text{ } \% = 41 \text{ } \%$.

Connaissant les proportions de Ce^2O^3 et de ThO^2 , il m'est possible de me rendre compte approximativement de la constitution de la monazite utilisée.

a) *Proportion de phosphate de thorium.* — Je suppose que le thorium est à l'état d'orthophosphate de thorium $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$. Autrement dit, 3 molécules de ThO^2 (792 gr. 45) sont unies à 2 molécules de P^2O^5 (285 gr. 6), c'est-à-dire que 9 gr. 55 de ThO^2 sont unies à 3 gr. 44 de P^2O^5 .

b) *Proportion de phosphate de cérium.* — Je suppose que le cérium est à l'état de phosphate de cérium PO^4Ce . Autrement dit, 1 molécule de Ce^2O^3 (328 gr.) est unie à 1 molécule de P^2O^5 (142 gr. 8), c'est-à-dire que 41 gr. de Ce^2O^3 sont unies à 17 gr. 85 de P^2O^5 et ceci dans 100 gr. de monazite.

Au total, la monazite contient :

$$13 \text{ } \% (\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$$

$$58,85 \text{ } \% \text{PO}^4\text{Ce},$$

soit un total de 71,85 %.

Que deviennent les 28,15 % qui restent ?

J'ai indiqué que la monazite contenant 69,25 % d'oxydes totaux. En retranchant de cette valeur les quantités d'oxyde de cérium et de thorium ($41 + 9,55$), j'obtiens la quantité d'oxydes de métaux autres que ceux de thorium et de cérium. Cette quantité est égale à :

$$69,25 - (41 + 9,55) = 18,70 \text{ } \%$$

Si je suppose que ce sont des oxydes de métaux rares dont le poids atomique moyen est 157, je peux calculer la quantité de P^2O^5 unie à ces 18 gr. 70 d'oxyde.

$$\text{Cette quantité est égale } \frac{142,0 \times 18,70}{362} = 7,37.$$

Ce qui fait un total de $7,37 + 18,70 = 26,07$ gr. 07 de phosphates de métaux rares autres que le cérium et le thorium.

Si j'ajoute cette quantité aux 71 gr. 85 de PO^4Ce et $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$, j'arrive à un total égal à $71,85 + 26,07 = 97$ gr. 92 de phosphates.

Un résidu inattaqué de 3.5 % fait un total égal à 101.4 %.

Je peux donc considérer la monazite sur laquelle j'opère comme formée d'un mélange presque pur contenant :

13 % $(\text{PO}^+)^4\text{Th}^8$,

58.85 % PO^+Ce ,

26.07 % de phosphates de métaux rares, autres que Ce et Th.

Il est bien évident que c'est l'électrolyse d'un phosphate de métal rare que j'effectue, et non celle d'un oxyde dissous dans PO^+Na .

La monazite fond à 1.150° . Il n'est pas possible d'en faire l'électrolyse d'une façon pratique à cette température. De plus, elle possède une quantité suffisamment importante d'oxyde pour que l'on puisse lui ajouter un fondant. J'ai ainsi pu constituer des mélanges de monazite et de metaphosphate de sodium contenant 30 % d'oxydes totaux, fondant à 800° . J'ai effectuée leur électrolyse à température légèrement supérieure (850°).

Il est possible, dans ces conditions, de calculer les proportions de Ce^2O^3 , ThO^2 et d'oxydes rares dans un tel mélange.

Puisque 30 gr. d'oxydes totaux sont contenus dans 70 gr. de metaphosphate, 69.25 des mêmes oxydes seront contenus dans 92 gr. 35 de PO^+Na .

Or, ces 69 gr. 25 contiennent :

$$\frac{9,55}{2,54} = 0,0383 \text{ molécule de } \text{ThO}^2$$

$$\frac{41}{328} = 0,123 \text{ molécule de } \text{Ce}^2\text{O}$$

$$\frac{18,70}{3} = 0,0537 \text{ molécule de } \text{Me}^2\text{O}^3$$

(Me^2O^3 représentant les oxydes rares autres que Ce^2O^3 et ThO^2).

Autrement dit, pour 10 molécules de metaphosphate, j'ai :

$$\frac{0,383}{905} = 0,406 \text{ molécule } \text{ThO}^2$$

$$\frac{1,23}{905} = 1,36 \text{ molécule } \text{Ce}^2\text{O}^3$$

$$\frac{0,527}{905} = 0,582 \text{ molécule } \text{Me}^2\text{O}$$

CALCUL DU POTENTIEL D'ÉLECTROLYSE
A LA CONCENTRATION UTILISÉE

a) *Cas de l'oxyde de cérium.* — Dans l'électrolyse de Ce^2O^3 , j'ai un mélange contenant 25 gr. Ce^2O^3 et 75 gr. PO^3Na (p. 70). Un tel mélange contient :

$$\frac{25 \times 280}{328} = 21,4 \% \text{ Ce}$$

Dans la monazite, au contraire, il y a :

$$\frac{41 \times 280}{328} = 35 \% \text{ Ce}$$

Dans le bain électrolytique, il y aura :

$$\frac{35 \times 100}{35 + 92,35} = 27 \% \text{ Ce}$$

L'équation de Nernst s'écrit, dans ces conditions :

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{3F} \log. \frac{1}{21,4}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_o + \frac{RT}{3F} \log. \frac{1}{27}$$

$$\text{d'où : } \varepsilon - \varepsilon' = \frac{RT}{3F} \log. \frac{27}{21,4} = 0,031 \text{ volt à } 1073^{\circ}\text{K}$$

Cette valeur est négligeable devant le potentiel mesuré. Le potentiel électrolytique du cérium peut donc être utilisé sans grande erreur.

b) *Cas du phosphate de thorium.* — En électrolysant le phosphate de thorium, j'ai un mélange contenant 25 gr. $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$ et 75 gr. PO^3Na (p. 73), soit :

$$\frac{25 \times 696}{1,076} = 16,1 \% \text{ Th.}$$

La monazite contient :

$$\frac{9,55 \times 232}{264} = 8,4 \% \text{ Th.}$$

Le bain électrolytique contient donc :

$$\frac{8,4 \times 100}{92,35 + 8,4} = 8,3 \% \text{ Th.}$$

Dans ces conditions, je peux écrire :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{4F} \log. \frac{1}{16,1}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{RT}{4F} \log. \frac{1}{8,3}$$

$$\varepsilon - \varepsilon' = \frac{RT}{4F} \log. \frac{8,3}{16,1}$$

ce qui fait à 1.073°K : $\varepsilon - \varepsilon' = 0 \text{ volt, } 0,078$

Cette valeur est négligeable devant le potentiel mesuré. Le potentiel normal peut donc être utilisé sans grande erreur.

ELECTROLYSE. — Comme anode, j'ai utilisé une baguette en charbon, comme cathode une électrode creuse. Dès le début de l'expérience, je note la tension d'électrolyse. Cette valeur commence par varier, puis se fixe à 4°10, valeur sensiblement égale à la tension de dépôt de thorium. L'électrolyse est facile à poursuivre, et je note, toutes les 2 minutes, la tension, afin d'observer l'instant où elle changera de valeur. Au bout d'un certain temps, en effet, la tension augmente et se fixe à 4°30. J'arrête à ce moment l'électrolyse, fais passer un fort courant d'eau à l'intérieur de la cathode pour refroidir le bain, et je retire la cathode verticalement. Je dissous la boule cathodique dans l'eau acidulée, il se produit une réaction très vive, accompagnée de flammes. Ce phénomène est dû à la formation de phosphures de métaux rares, autres que le cérium, de même tension de dépôt que le thorium et qui se sont déposés en même temps que lui. Leur quantité est peu importante. A côté de ces phosphures de terres rares, je retrouve les cristaux gris de phosphure de thorium que je pèse.

Ceci fait, je refonds ce qui reste du bain et je reprends l'électrolyse comme précédemment. La tension d'électrolyse monte presque instantanément à 4°39, ce qui correspond au dépôt de cérium.

Je laisse l'électrolyse se poursuivre aussi longtemps que possible, puis je retire la cathode, recueille le phosphure de cérium dans l'acétone, et je le pèse.

Résultats

N° de l'essai	Composition du bain	Température moyenne	Différence de potentiel moyenne	Intensité moyenne	Durée de la 1 ^{re} expérience (en minutes)	Poids de P ³² Th ₃ (en grammes)	Durée de la 2 ^e expérience (en minutes)	Poids de PCe (en grammes)
1.	25 % monazite	850°	12v.	15 a	24	2,8	45	9,8
2.	—	900°	13	12	27	2,4	45	9,4
3.	—	850°	12	20	14	3,1	45	19,9
4.	—	850°	18	15	22	3,2	45	11,8
5.	—	900°	12	15	19	2,9	45	11,6

L'électrolyse de la monazite est donc possible, elle permet la séparation à l'état de phosphures du thorium des métaux rares, autres que le cérium et du cérium.

CONCLUSIONS

L'électrolyse ignée des oxydes basiques dissous dans le métaphosphate de sodium a été riche en résultats.

Analysée scientifiquement par l'application des lois des solutions (lois de Raoult) et des principes thermodynamiques (loi de Thomson, équation de Helmholtz, théorème de Nernst), elle m'a permis de préciser la constitution interne des bains d'électrolyse, vérifiée par l'étude des tensions de décomposition. J'ai établi nettement le rôle de solvant du métaphosphate de sodium. J'ai pu, en déterminant la valeur des tensions d'électrolyse pour des températures différentes, calculer par le théorème de Nernst des chaleurs de formation inconnues jusqu'ici (Ce^2O^3 , $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$ à partir de P^2O^5 et ThO^2 et à partir des éléments), démontrer la nature du corps électrolysé (oxyde ou phosphate). Les données thermochimiques nouvelles que j'ai établies expérimentalement (chaleur de formation de PNi^2 , $(\text{PO}^4)^2\text{Ni}^3$, Ce^2O^3 , $(\text{PO}^4)^4\text{Th}^3$) m'ont permis de déduire la possibilité de réduction de l'anhydride du métaphosphate de sodium par les métaux. J'ai pu situer la place du cérium dans les courbes des chaleurs de formation des oxydes des éléments du groupe 3 de la classification périodique et montrer que c'est le plus réducteur des métaux des terres rares : La Pr, Nd. Enfin, l'analyse des résultats des mesures des tensions d'électrolyse au moyen de l'électromètre et d'un voltmètre de grande résistance intérieure m'a conduit à la valeur de l'effet Peltier dans ces électrolyses. J'ai pu vérifier par le calcul, en partant soit de la règle de Thomson, soit des résultats fournis par l'application du théorème de Nernst, que cet effet absorbait dans l'électrolyse des oxydes, de 1 à 10 % de l'énergie électrique nécessaire à l'électrolyse, restituait de l'énergie lors de l'électrolyse du phosphate de thorium.

Il y a là un appoint sérieux à la connaissance de l'électrolyse ignée.

Au point de vue pratique, j'ai montré comment on devait concevoir logiquement et établir un bain d'électrolyse. La détermination des eutectiques des oxydes dans les bains du solvant est très avantageuse, car on opère à la température la plus basse possible, ce qui facilite grandement l'électrolyse. On réalise ainsi la plus faible tension compatible avec l'obtention du métal ou du phosphore. Les conditions les plus économiques : température et tension d'électrolyse aussi faibles que possible peuvent être réalisées.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. HARTMANN, F. EBERT et O. BRETSCHNEIDER : *Zeits. anorg. Chem.*, 1931, **198**, 116.
 2. LÉO et SHEN : *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 461.
 3. H. HARTMANN et J. ORBAN : *Zeits. anorg. Chem.*, 1936, **226**, 257.
 4. J. DUFFOURG : *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Lyon, 1936.
 5. J.-L. ANDRIEUX et M. CHÈNE : *C.R.*, 1938, **206**, 661, et *C.R.*, 1938, **206**, 1562.
 6. J.-L. ANDRIEUX : *Thèse*, Paris, 1926.
 7. LORENZ : *Traité pratique d'Electrochimie*.
 8. CORNEC : *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 45.
 9. KLOOSTER : *Thèse*, Groningen, 1910.
 10. CARLI : *Atti II Cong. Naz. Chim. Appl.*, Palermo, 1926, 1146.
 11. CARNELLY : *J. Chem. Soc.*, 1878, **33**, 273.
 12. LE CHATELIER : *Bull. Soc. Chim.*, 1887, **47**, 301.
 13. PARRAVANO et CALCAGNI : *Zeits. anorg. Chem.*, 1910, **65**, 1.
 14. MENZEL et SIEG : *Zeits. anorg. Elektrochem.*, 1932, **38**, 283.
 15. CORNEC, SCHREIBER et SELVA : *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 45.
 16. BERZÉLIUS : *Ann. Ch. Phys.* [2], 1831, **47**, 337.
 17. VUILLERMOZ, *Thèse*, Lyon, 1931.
 18. M. LEMARCHANDS et L. CONVERS : Hydroxydes métalliques, causes et conditions de leur formation dans l'électrolyse aqueuse des sels. *Annales de l'Université de Lyon*, 3^e série, Sciences, Section B, 1936.
 19. W.-A. ROTH et G. BEKER : *Zeits. fur physik. Chem.*, 1932, **159**, 25.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	9

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes générales d'expérimentation et d'analyse

Four électrique de chauffage	13
Dispositif d'électrolyse	14
Mesure des températures	15
Analyse des produits cathodiques	16

DEUXIÈME PARTIE

Analyse thermique des mélanges phosphate de sodium - oxyde métallique

I. ANALYSE THERMIQUE DES MÉLANGES $\text{PO}^3\text{Na-MO}$

Température de fusion du métaphosphate de sodium	20
Expériences	20
Résultats obtenus	21
a) Mélange $\text{PO}^3\text{Na-NiO}$	21
b) Mélange $\text{PO}^3\text{Na-CoO}$	22
c) Mélange $\text{PO}^3\text{Na-CuO}$	23
d) Mélange $\text{PO}^3\text{Na-SnO}^2$	24

II. ANALYSE THERMIQUE DES MÉLANGES $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-MO}$

Température de fusion du pyrophosphate de sodium	25
Expériences	25
Résultats obtenus	26
a) Mélange $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-NiO}$	26
b) Mélange $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-CoO}$	26
c) Mélange $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-CuO}$	27
d) Mélange $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4\text{-SnO}^2$	27

III. ETUDE THÉORIQUE DE LA DISSOLUTION

Valeur de la constante cryoscopique du métaphosphate de sodium	30
Valeur de la constante cryoscopique de $P^2O^3Na^4$	32
Valeur de la constante cryoscopique pour les corps de formule P^2O^3 , Na^2O-MO	33
Valeur de la constante cryoscopique pour les corps de formule $P^2O^3Na^4-MO$	34

TROISIÈME PARTIE

Electrolyses

CHAPITRE PREMIER

A. Electrolyse de l'oxyde de nickel	38
B. Electrolyse de l'oxyde de cobalt	41
C. Electrolyse de l'oxyde de plomb	43
D. Electrolyse de l'oxyde de cuivre	45
E. Electrolyse de l'oxyde stannique	47
F. Electrolyse de l'oxyde de vanadium V^2O^3	48

CHAPITRE II

Examen thermodynamique des résultats obtenus

I. Cas de l'électrolyse des oxydes de nickel et de cobalt... Détermination de la chaleur de formation du phosphure de nickel	50 51
II. Cas de l'électrolyse des oxydes de cuivre, de plomb, d'étain et de vanadium	55

QUATRIÈME PARTIE

Mesure des potentiels d'électrode

I. Principe de la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes	57
II. Méthodes de mesure utilisées	58
Résultats	61
Calcul de la valeur du potentiel de décomposition d'après la règle de Thomson	63
Influence de la concentration des oxydes dans la solution sur le potentiel d'électrolyse	65
Electrolyse d'un phosphate	66

CINQUIÈME PARTIE

Electrolyse de la monazite

CHAPITRE PREMIER

Electrolyse de l'oxyde de cérium et du phosphate de thorium

A. Electrolyse de l'oxyde de cérium	69
B. Electrolyse du phosphate de thorium.....	73

CHAPITRE II

Analyse thermodynamique des résultats obtenus dans l'électrolyse de l'oxyde de cérium et du phosphate de thorium

I. Cas de l'électrolyse de l'oxyde de cerium Ce^2O^3	75
II. Cas de l'électrolyse du phosphate de thorium $(\text{PO}^4)^{\frac{1}{2}}\text{Th}^3$	77
Examen de la possibilité de la réduction de métaphosphate de sodium par le cérium et le thorium pour la formation de phosphure.....	78

CHAPITRE III

Electrolyse de la monazite

Composition de la monazite.....	82
Calcul du potentiel d'électrolyse à la concentration utilisée	85
Electrolyse.....	86
CONCLUSIONS	89
BIBLIOGRAPHIE.....	91

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Etude physicochimique des radicaux libres organiques

Lu et accepté :

Les membres du Jury,

MM. MEUNIER, *Président*,
LEMARCHANDS, *Membre*.
AUMÉRAS, —

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

H. LONGCHAMON.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 9 juillet 1938.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.

